COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DE 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTE-DIX-HUITIÈME

Série C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JANVIER-FÉVRIER 1974

PARIS
GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR
1974

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse cryométrique de la structure de quelques solutions de sulfures métalliques en milieu salin igné (FK).* Note (*) de M. **Georges Petit** et Mlle **Christiane Bourlange**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'importance que possèdent les sulfures métalliques dans l'élaboration industrielle des métaux, nous a incités à étudier, par la méthode cryométrique, les propriétés de leurs solutions en milieu salin igné. Ainsi nous pouvions jeter les bases d'une connaissance du mécanisme du dépôt électrolytique des métaux lors de leurs préparations éventuelles

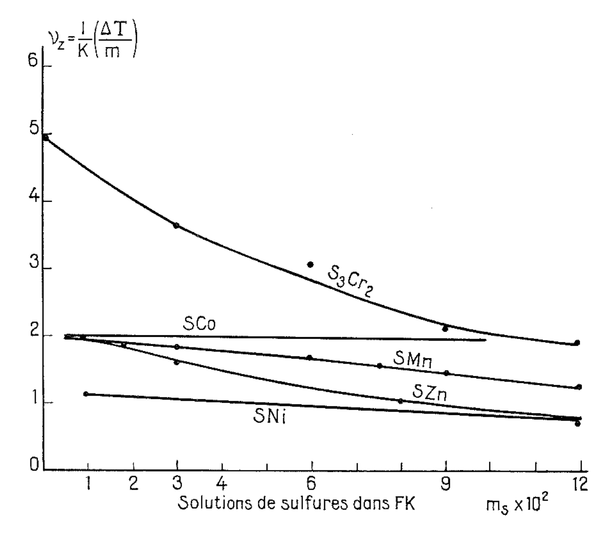


Fig. 1

(*a*) En ordonnées 1/K ($\Delta T/m$) est le nombre de particules dissoutes étrangères au solvant.

(*b*) On note la coupure totale à la limite pour tous les sulfures sauf de nickel. Ce dernier résultat qui peut être dû à une syncristallisation peut être élucidé par voie cryométrique [*voir* ([10]) et ([11])].

par électrolyse des solutions de leurs sulfures en milieu liquide salin. En outre cette étude nous permettait d'établir un parallélisme possible dans les comportements des oxydes et sulfures.

Les recherches effectuées sur ces dérivés sont relativement peu nombreuses [([1]) à ([5])]. Le travail actuel a trait à l'étude de sulfures de métaux d'importance industrielle, de zinc, de nickel, de cobalt, de manganèse divalent et de chrome trivalent.

Le solvant choisi par suite de ses propriétés thermiques et dissolvantes excellentes fut le fluorure de potassium.

Les sulfures étudiés révèlent une coupure totale à la limite de dilution infinie (*fig.* 1) pour tous les sulfures étudiés sauf celui de nickel.

Ces résultats, ajoutés à ceux obtenus précédemment (5) montrent que la très grande majorité des sulfures métalliques sont dissociés, alors que la grande majorité des ions oxymétalliques (sauf ceux des métaux très positifs) ne le sont pas [(9), (10), (12)].

SOLVATION DE L'ION MÉTALLIQUE (cas du chrome et du zinc pris comme exemple). — En milieu fluoré, l'ion métallique est certainement solvaté dans le cas du chrome puisque la courbe cryométrique décroissante obtenu dans BrK (*fig.* 2) révèle un regroupement entre les ions fluor et chrome, pour donner vraisemblablement F_3Cr, mais, et il en est de même pour le zinc, l'addition d'ions fluor (sous forme de FK) montre que ces derniers ne sont pas captés. Il ne se forme pas, dans nos conditions de dilution, pour le chrome, le complexe tétrafluoré détecté par nous-mêmes pour le zirconium (7), l'aluminium (6), le titane (7) et pour l'aluminium par Grjotheim (13), trifluoré pour le zinc.

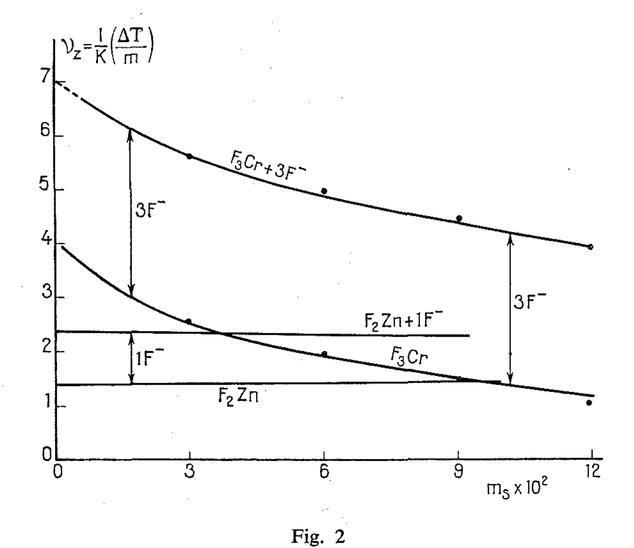


Fig. 2

L'addition d'ions F^- au fluorure métallique montre que ces ions ne sont pas captés (cryométrie dans BrK), on notera la syncristallisation de F^2Zn.

Notons en passant que l'on a pu détecter en phase solide par les diagrammes thermiques l'ion hexafluoré pour le chrome (14) et trifluoré pour le zinc (15), ce qui montre bien que les phénomènes de solubilisation et de fusion sont fréquemment pour les sels complexes de véritables réactions chimiques.

LA STRUCTURE DES SULFURES DANS DIFFÉRENTS SOLVANTS. — A. *Milieu silicié.* — Les sulfures se dissociant en grande majorité en ions soufre et ions métalliques donnent une réaction chimique en phase liquide ignée :

a. avec tout capteur d'ion soufre, donc avec tout donateur d'ion silicium, car le sulfure de silicium n'est pas coupé (5);

b. avec tout capteur d'ion métallique, donc avec tout donateur d'ions oxygène car les ions oxymétalliques ne sont en général pas coupés sauf ceux des métaux très positifs [(9), (10), (12)].

Réaction avec un fluosilicate. — Les réactions de base sont évidemment (en exemple) pour un mélange en quantités mesurées :

$$(a) \qquad 2\,SM + Si^{4+} \rightarrow (SiS_2)^0 + 2\,M^{2+}$$

mais si nous avons un excès d'ion silicium (dissolution dans un fluosilicate en excès par exemple) nous devons avoir en outre par analogie avec ce qui se passe pour les dérivés oxygénés [(16) à (19)] :

$$(b) \qquad (SiS_2)^0 + Si^{4+} \rightarrow 2\,(SiS)^{2+}$$

soit au total pour (*a*)+(*b*) :

$$(c) \qquad SM + Si^{4+} \rightarrow (SiS)^{++} + M^{2+},$$

ces derniers tronçons étant solvatés par les ions fluor.

En présence d'un excès d'ions fluor apportés par le fluosilicate, nous pourrons écrire par exemple pour le sulfure de chrome :

$$(d) \qquad S_3Cr_2 + 3\,[F_6Si]^{2-} \rightarrow 3\,(SiS)^{2+} + 2\,F_3Cr + 12\,F^-$$
$$F_3Cr \rightleftharpoons 6\,F^- + Cr^{3+}$$

La solvatation des ions thiosiliciques n'est pas encore connue.

B. *Milieu oxygéné.* — L'ion oxymétallique étant souvent non *coupé* nous avons évidemment :

$$S_3Cr_2 + 2\,O^{2-} \rightarrow 2\,(CrO)^+ + 3S^{2-}.$$

Dans le cas d'un tel mélange dissous dans un fluorure nous aurons un oxyfluorure [*voir* à ce sujet (9), (10)].

Conclusion. — Nous pouvons conclure en disant que la très grande majorité des sulfures métalliques [sauf ceux de silicium et de titane (5)] sont complètement dissociés à la limite de dilution infinie.

En milieu simplement fluoré la coupure simultanée du sulfure initial et du complexe de solvatation qui est imparfait implique l'existence d'ions métalliques libres tout au moins à l'état de traces mais solvatés à l'état de fluosel partiellement dissocié.

Il y a donc décharge directe d'ions métalliques à la cathode surtout si l'électrolyse est lente. Dans le cas de la formation secondaire d'un oxyfluorure la décharge doit s'effectuer par le mécanisme suivant : décharge anodique de fluor qui libère l'oxygène de l'oxyfluorure, et donne un fluorure métallique, dont le métal se libère normalement à la cathode.

(Ce doit être le processus de formation de l'aluminium lors de l'électrolyse de l'alumine dissoute dans la cryolithe.)

(*) Séance du 29 octobre 1973.

(1) M. Fild, W. Sundermayer et O. Glemser, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 620.

(2) Delarue, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960.

(3) B. P. Burilew et I. I. Srivalin, *Izv. vyssh. Uchets zaved tsvet. met.*, 12 (6), 1969, p. 16-21.

(4) A. A. Velikanow, *Tr. Inst. Met. Sverdlovsk*, n° 18, 1969, p. 143-177.

(5) G. Petit et Ali Seyyedi, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2061.

(6) G. Petit et Ngo Tuang, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2833.

(7) G. Petit et Mlle Chr. Bourlange, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 457.

(8) G. Petit et G. Darmois, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1281.

(9) G. Petit et Mlle Chr. Bourlange, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 937.

(10) G. Petit et Mlle Chr. Bourlange, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1065.

(11) G. Petit, *Rev. int. Htes Temp. et Réfr.*, 6, 1969, p. 45-54.

(12) G. Petit et Mlle Chr. Bourlange, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 657.

(13) Grjotheim, *Contributions to the theory of the aluminium electrolysis*, 1, Kommisjon Hos F. Bruns, Bokhandel, 1956.

(14) Talipov et Antipov, *Trudy Inst. Khim. Akad. Nauk. Uzback SSR*, 3, 1952, p. 206.

(15) (*a*) C. J. Barton, L. M. Bratcher et W. R. Grimes, Oak Ridge National Laboratory, *Phase Diagrams of nuclear reactor materials*, R. E. Thomas, édit., ORNL 2548, 1959, p. 49; (*b*) O. Schmitz-Dumont et Horst Bornefelds, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 287, 1956, p. 122.

(16) G. Petit, *Rev. int. Htes Temp. et Réfr.*, 6, 1969, p. 121.

(17) G. Petit, *Revue Roumaine de Chimie*, Bucarest, 18, 1973.

(18) G. Petit et Mlle Chr. Bourlange, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1156.

(19) G. Petit, *Revue Roumaine de Chimie*, Bucarest, 18, 1973, p. 1519.

Laboratoire de Thermodynamique,
du Milieu liquide salin,
9, quai Saint-Bernard,
Tour 16,
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des systèmes cobalt III - L-cystéine et chrome III - L-cystéine (Dichroïsme circulaire).* Note (*) de M. **Alain Bonniol**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des systèmes cobalt III - L-cystéine et chrome III - L-cystéine, nous a permis d'isoler par recristallisations successives un isomère de chaque espèce.

Les courbes de dichroïsme circulaire ont été déterminées ainsi que les pouvoirs rotatoires, l'absorption et les spectres infrarouges.

Dans le cadre de notre étude sur les complexes de cobalt III et de chrome III des α-aminoacides naturels [(1), (2), (3)], nous avons synthétisé ceux de la L-cystéine.

Système cobalt III - L-cystéine. — Nous avons utilisé les deux modes préparatoires proposés par R. G. Neville et G. Gorin (4) qui sont une adaptation de la méthode de M. P. Schubert (5); les composés de départ sont le sulfate de cobalt II en milieu basique et le chlorure de cobalt III hexamine.

Nous avons aussi attaqué par la L-cystéïne l'hydroxyde de cobalt III fraichement préparé et avons obtenu les mêmes résultats.

Analyse pour $CoHCy_2$, $2 H_2O$ (Cy : ion cystéïnate) : calculé %, C 21,413; H 5,056; N 8,327; S 19,07; Co 17,526; trouvé %, C 21,45; H 3,80; N 8,33; S 19,06; Co 18,02.

Courbe de dichroïsme circulaire 1.

Pouvoirs rotatoires (cuve : 0,5 cm; concentration : 0,227 g/l) :

$$(\alpha)_{589\,nm} = -5\,280; \quad (\alpha)_{578} = -5\,462; \quad (\alpha)_{546} = +1\,760; \quad (\alpha)_{436} = -880.$$

Les maximums d'absorption sont situés aux longueurs d'onde : 550, 450, 370, 285 et 220 nm.

Système chrome III - L-cystéine. — Nous attaquons le chlorure de chrome III par la L-cystéine après chauffage de la solution et changement de couleur, nous ajoutons du bicarbonate de potassium [(6), (7)] et obtenons un composé répondant à la formule $CrHCy_2$, $2 H_2O$: calculé %, C 21,86; H 4,58; N 8,029; S 19,47; Cr 15,79; trouvé %, C 21,94; H 4,38; N 8,62; S 18,98; Cr 14,47.

Courbe de dichroïsme circulaire 2.

Pouvoirs rotatoires (cuve : 2 cm; concentration 0,592 g/l dissout dans $HClO_4$ 20 %) :

$$(\alpha)_{589\,nm} = -180; \quad (\alpha)_{578} = -210; \quad (\alpha)_{546} = -250; \quad (\alpha)_{436} = -280.$$

Maximums d'absorption à 550, 410 et 215 nm.

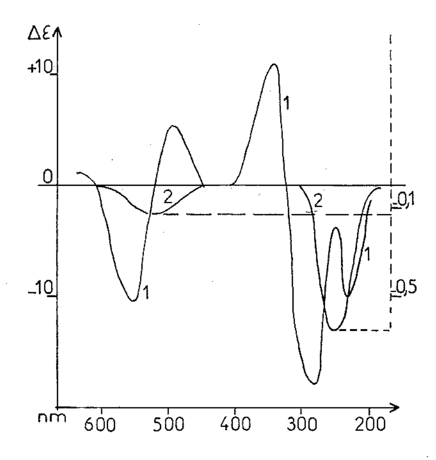
Le mélange 3 cystéine + 1 $CrCl_3$ conduit à un composé A_2Cr (A : coordinat), la fixation d'une troisième molécule de cystéine ne se produit pas dans ces conditions expérimentales.

Nous n'avons isolé qu'un seul isomère de chaque espèce par recristallisations successives, les différents précipités ayant les mêmes caractères analytiques et physiques.

Nous avons mis en évidence par dichroïsme circulaire la présence d'un autre isomère dans le système chrome III - L-cystéine; en effet, la liqueur mère, après élimination des précipités, présente une courbe de dichroïsme circulaire entièrement différente avec deux maximums à 590 et 503 nm positifs et un maxium négatif à 420 nm; nous ne sommes pas parvenu à recristalliser ce composé étant donné sa très forte solubilité. La rotation pour la raie D du sodium est inversée.

Le système cystéine + hydroxyde de chrome III présente aussi cette courbe de dichroïsme circulaire.

L'amplitude dichroïque est beaucoup plus faible chez les complexes du chrome III que chez ceux du cobalt III; nous avons déjà fait cette remarque lors de nos précédentes études sur ce sujet ([3]); il en est de même pour les pouvoirs rotatoires.



1 : Courbe de dichroïsme circulaire de HCO $(Cy)_2$, 2 H_2O dans l'eau;

2 : Courbe de dichroïsme circulaire de HCr $(Cy)_2$, 2 H_2O dans $HClO_4$ 20 %.

Les spectres infrarouges à l'état solide (complexe pulvérisé dans KBr) confirment l'identité des différents précipités; ces spectres sont compliqués par la présence d'eau de coordination.

Conclusion. — Chez les complexes de cobalt III, le dosage des hydrogènes remplaçables conduit à la formule $HCoCy_2$, 2 H_2O et permet d'affirmer que la structure est mononucléaire ([4]); ce dosage est rendu impossible chez les complexes de chrome III étant donné leur quasi-insolubilité dans l'eau pure, toutefois, la similitude des courbes de dichroïsme circulaire tant dans le domaine visible (zone d'absorption de l'ion métallique) que dans le domaine ultraviolet (zone d'absorption du coordinat), prouve que la structure des anneaux de coordination doit être la même dans chacun des isomères d'après les résultats établis dans nos précédents travaux ([2]).

Etant donné la difficile introduction d'une troisième molécule de cystéine, ces isomères doivent posséder la structure *trans* ([8]) pour laquelle cette coordination est impossible.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) A. Bonniol, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 1812.
(2) A. Bonniol, *J. Chim. Phys.*, 1972, p. 824.
(3) P. Vieles et A. Bonniol, *J. Chim. Phys.*, 1973, p. 348.
(4) R. G. Neville et G. Gorin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4891.
(5) M. P. Schubert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 3851; 55, 1933, p. 3336.
(6) R. W. Green et K. P. Ang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5482.
(7) L. M. Volshtein et V. P. Molosnova, *Zh. Nheorg. Khim.*, 4, 1959, p. 1995.
(8) Hisayuki Mizuochi, Akira Ueara, Eishin Kyuno et Ryokichi Tsuchiya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 1971, p. 1555.

Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Laboratoire de Chimie générale,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de transferts intramoléculaires d'hydrogène catalysés par le complexe ruthénium (II) dichloro-tris-triphénylphosphine.* Note (*) de MM. **Michel Dedieu** et **Yves-Louis Pascal**, présentée par M. Henri Normant.

Ru (II) Cl_2 $(PPh_3)_3$ catalyse le transfert intramoléculaire d'atomes d'hydrogène de groupements alcools secondaires sur des liaisons éthyléniques en α. Cette réaction se généralise au cas de glycols-α-éthyléniques.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que le chlorure complexe de ruthénium trivalent peut catalyser des transferts intramoléculaires d'hydrogène entre un groupement alcool CHOH et une double liaison placée en α, mais la sélectivité n'est pas absolue et les effets de substituants peuvent être inhibiteurs.

Nous avons utilisé un complexe mieux défini du ruthénium, portant des coordinats triphénylphosphine dont on connaît l'influence bénéfique en catalyse homogène (labilité relative et effets électroniques), tel que Ru (II) Cl_2 $(PPH_3)_3$. La réaction est effectuée par chauffage en atmosphère d'azote d'une solution de l'alcool insaturé et du catalyseur dans un solvant approprié. Les produits de réaction sont distillés dans la mesure du possible au fur et à mesure de leur formation, ce qui améliore les rendements.

Ph
H
OH

Avec les alcools secondaires α-insaturés, la transformation en cétones saturées se fait avec un bon rendement, même avec des composés très encombrés tels que ceux dérivés du camphre (*fig.*).

Il est à remarquer que cette réaction est une méthode permettant d'obtenir des camphres substitués à partir des cétones insaturées correspondantes (et qui s'hydrogènent mal en présence des catalyseurs d'hydrogénation habituels).

Par contre les alcools allyliques primaires ne se transforment pas. En effet, on constate que ces alcools sont très rapidement décarbonylés par le complexe qui devient inactif par formation Ru (II) Cl_2 $(CO)_2$ $(PPh_3)_2$ *cis* qui précipite au cours du refroidissement du milieu réactionnel, ce qui est une préparation commode de ce complexe.

Nous avons d'ailleurs obtenu de même les composés carbonyles suivants :

$$RhCl\,(CO)\,(PPh_3)_2 \quad \text{à partir de} \quad RhCl\,(PPh_3)_3,$$

et

$$RhCl\,(CO)\,(AsPh_3)_2 \quad \text{à partir de} \quad RhCl\,(AsPh_3)_3$$

ainsi que Ir (CO) Cl $(PPh_3)_2$ provenant de IrClH $(PPh_3)_2$; ces réactions ne demandent que quelques minutes.

Avec les alcools biéthyléniques $R{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CHOH{-}CH_3$ on obtient surtout des cétones β-éthyléniques :

$$R-CH_2-CH=CH-CH_2-CO-CH_3,$$

accompagnées de leurs isomères conjugués :

$$R-CH_2-CH_2-CH=CH-CO-CH_3$$

et de faibles quantités des alcools γ-éthyléniques :

$$R-CH=CH-CH_2-CH_2-CHOH-CH_3.$$

La formation prépondérante des cétones β-éthyléniques pourrait s'expliquer par hydrogénation en 1-4 du système diénique, les cétones conjuguées résultant d'une isomérisation ultérieure des cétones précédentes ; l'alcool γ-éthylénique proviendrait d'une hydrogénation intermoléculaire.

Nous avons généralisé ces réactions à des glycols-α biéthyléniques :

$$R_1R_2C=C(R_3)CHOH-CHOH-C(R_3)=CR_1R_2.$$

Il se forme alors sélectivement les dicétones-α saturées correspondantes :

$$R_1R_2CH-CH(R_3)-CO-CO-CH(R_3)-CHR_1R_2$$

avec de bons rendements. Les résultats sont consignés dans le tableau I, le solvant utilisé étant l'α-méthylnaphtalène.

TABLEAU I

Glycol-α	Dicétone-α	Rdt %
$(CH_2=CH—CHOH)_2$	Et—CO—CO—Et	70
$(H_3C—CH=CH—CHOH)_2$	Pr—CO—CO—Pr	85
$(H_2C=C(CH_3)—CHOH)_2$	*i* Pr—CO—CO—*i* Pr	15-20
$H_2C=CH—CHOH$ $H_3C—CH=CH—CHOH$	Et—CO—CO—Pr	80
$H_2C=CH—CHOH$ $H_2C=C(CH_3)—CHOH$	Et—CO—CO—*i* Pr	70
$H_3C—CH=CH—CHOH—CHOH$ (cycle)	–	0

Les glycols bitertiaires biéthyléniques ne réagissent pas. Les glycols secondaires tertiaires

$$R_1R_2C=C(R_3)-CHOH-C-(CH_3)OH-C(R'_3)=CR'_1R'_2$$

conduisent aux α-cétols monoéthyléniques

$$R_1R_2CH-CHR_3-CO-C(CH_3)OH-C(R'_3)=CR'R_1R'_2.$$

Les résultats obtenus avec les glycols aromatiques

$$Ar-CHOH-CHOH-C(R_3)=CR_1R_2,$$

figurent dans le tableau II. On obtient un mélange des α-cétols saturés

$$Ar-CO-CHOH-CHR_3-CHR_1R_2 \quad et \quad Ar-CHOH-CO-CHR_3-CHR_1R_2.$$

TABLEAU II

Glycol-α	Cétol-α	Rdt %
Ph—CHOH—CHOH—CH=CH_2	Ph—CHOH—CO—Et (50 %) + Ph—CO—CHOH—Et	80
Ph—CHOH—CHOH—CH=CH—CH_3	-	0
Ph—CHOH—CHOH—C (CH_3)=CH_2	-	0
Fu—CHOH—CHOH—CH=CH_2 (*)	Fu—CHOH—CO—Et (40 %) + Fu—CO—CHOH—Et	80
Fu—CHOH—CHOH—CH=CH—CH_3 (*)	Fu—CHOH—CO—Pr (40 %) + Fu—CO—CHOH—Pr	60
Fu—CHOH—CHOH—C (CH_3)=CH_2 (*)	Fu—CHOH—CO—*i* Pr (50 %) + Fu—CO—CHOH—*i* Pr	25-30

(*) Fu = groupement (Furyl-2)-.

L'action inhibitrice d'un substituant méthyle sur la double liaison éthylénique lorsque Ar=Ph, a aussi été observée avec d'autres complexes tels que [Pd (II) Cl_2 $(PPh_3)_2$]. Les glycols secondaires tertiaires Ar—CHOH—C (CH_3) OH—CH=CH_2 ne réagissent pas, ce qui laisse supposer la nécessité d'un groupe CHOH en α de la double liaison pour que celle-ci puisse se saturer.

Avec [Ru (II) Cl_2 $(PPh_3)_3$], il existe un temps de latence, variable selon le solvant, avant que la réaction catalysée ne démarre; ce retard n'apparaît pas si le complexe est réduit au préalable par action d'hydrogène moléculaire ou d'un borohydrure alcalin (2). Ainsi, l'hydrure [Ru (II) HCl $(PPh_3)_3L$] (où L est une molécule de glycol ou de solvant) se présente comme un catalyseur très actif de transfert intramoléculaire d'hydrogène. Le temps de latence nécessaire à l'action de Ru (II) Cl_2 $(PPh_3)_3$ peut s'interpréter à partir de la formation de l'hydrure.

La nature du solvant influence nettement la durée de latence et la facilité du transfert intramoléculaire d'hydrogène catalysé par Ru (II) Cl_2 $(PPh_3)_3$ dans l'ordre de réactivité :

Formamide ⩽ DMF ~ diméthylacétamide ~ HMPT
< xylène ~ toluène ~ toluène ~ α-méthylnaphtalène
< cinnamate d'éthyle ~ benzylidène acétone < cinnamate de benzyle.

Le cinnamate de benzyle a une action particulièrement efficace et transforme tout groupe CHOH—C (R_3) = CR_1R_2 en groupe cétonique saturé correspondant avec un bon rendement. Ainsi avec le diisopropénylglycol le rendement en α-dicétone est de 40 %, et de 20 % avec le citrylpropénylglycol (comparer avec le tableau I). La solution n'est pas sensible à l'oxygène.

Les chalcones Ph—CH=CH—COR ou Ph—CH=CH—CO—Ph employées comme solvants induisent des réactions particulières qui seront analysées dans une autre publication.

(*) Séance du 5 novembre 1973.

(1) M. DEDIEU et Y. L. PASCAL, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1257.
(2) T. A. STEPHENSON et G. WILKINSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 945.

Laboratoire de Chimie organique structurale,
Université de Paris VI,
4, place Jussieu,
75230 *Paris-Cedex* 05.

CATALYSE. — *Sur l'hétérogénéité de l'oxygène labile des oxydes de métaux de transition de la quatrième période.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Joly** et **Jean-Eugène Germain**, présentée par M. Georges Champetier.

La variation de chaleur de désorption de l'oxygène avec la quantité désorbée, observée par la méthode de l'isochore, a permis de montrer dans certains cas de nettes discontinuités correspondant vraisemblablement à l'existence de plusieurs espèces d'oxygène labile sur les oxydes métalliques NiO, Fe_2O_3, Co_3O_4, CuO, MnO_2.

Les oxydes de métaux de transition couramment utilisés en catalyse d'oxydation libèrent sous vide de l'oxygène à des températures nettement inférieures à celles que prévoit la thermodynamique pour leur dissociation en métal (ou oxyde inférieur) et oxygène. La méthode de l'isochore, notamment exploitée par Boreskov et coll. ([1]), permet d'atteindre la chaleur de désorption à partir des variations de pression d'équilibre avec la température, et ce, en fonction de la quantité d'oxygène enlevée au solide. Ces auteurs ont ainsi trouvé, dans beauoup de cas, une croissance continue de la chaleur de désorption entre une valeur initiale souvent faible et une valeur finale approchant la chaleur de dissociation.

Nous avons repris ces mesures en précisant plus particulièrement les portions initiales de ces courbes. A titre d'exemple, la figure 1 montre les isochores d'un oxyde de nickel NiO (« R. P. ») ayant préalablement subi le traitement suivant :

- Dégazage à 416°C sous vide ($< 10^{-4}$ Torr), 15 h.
- Oxygène à 416°C sous 20 Torr, 4 h.
- Refroidissement à 25°C sous la même pression.
- Evacuation de l'oxygène à 25°C, 12 h.

L'échantillon de 121,9 g est placé dans une enceinte de 200 cm^3 et le premier isochore A (*fig.* 1) est tracé entre 25 et 100°C; on extrait alors du système une petite quantité d'oxygène (équivalente à moins de 1 % d'une monocouche compacte d'anions O^{2-}), et détermine le deuxième isochore B. Par des pompages successifs, on trace de la même façon les isochores C, D, E et F. L'équation de Clapeyron donne alors les chaleurs d'adsorption E par la pente des droites :

$$\log_{10} P = \log_{10} A - \frac{E}{2,3 \, RT}$$

déterminées par la méthode des moindres carrés. On connait en outre la quantité d'oxygène enlevé au solide à partir de son état initial avant chaque isochore; cette quantité est habituellement exprimée en fraction de monocouche. Les variations de E en fonction de ce paramètre (*fig.* 2) présentent une brusque discontinuité de 10 $kcal.mole^{-1}$ à une abscisse voisine de 1 %; elles sont beaucoup plus lentes de part et d'autres de ce point. On trouve un accident semblable sur la courbe du facteur entropique $\log_{10} A$ (*fig.* 3), pour lequel l'erreur de mesure est toutefois plus grande. Ces discontinuités de E et A ne peuvent être attribuées à l'artefact expérimental précédemment signalé ([2]). On peut les interpréter par l'existence de deux espèces d'oxygène labile de l'oxyde NiO traité dans les conditions décrites; la concentration de l'espèce la plus faiblement liée (E = 20 $kcal.mole^{-1}$) est

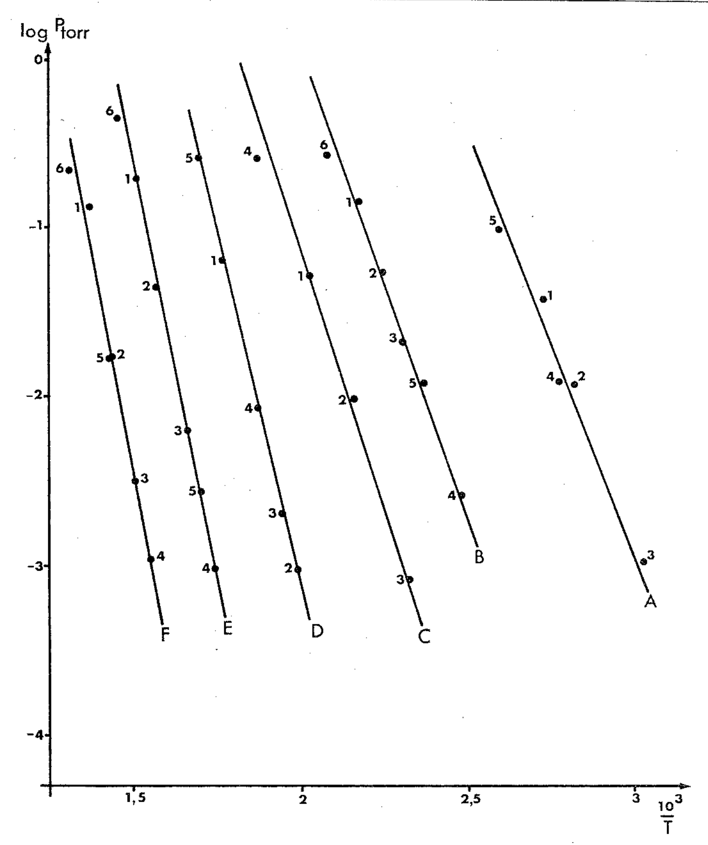


Fig. 1. — Isochores de désorption de l'oxygène de l'oxyde de nickel.
Les chiffres indiquent l'ordre de détermination des points.

plus faible que celle de l'espèce fortement liée (E = 40 kcal.mole^{-1}). Boreskov et coll. [1] donnent pour NiO les valeurs suivantes :

% de monocouche désorbé	0	1	3	5
Chaleur de désorption (kcal.mole^{-1})	19	24	30	34

Les valeurs extrêmes sont en assez bon accord avec nos résultats mais la discontinuité n'a pas été vue en raison du petit nombre de points déterminés.

Son existence a d'ailleurs été confirmée dans notre laboratoire par une technique de désorption-éclair mise au point par B. Halpen, rapportée dans une autre publication.

Dans l'hypothèse où l'oxygène labile en question est l'oxygène adsorbé, on peut appliquer à notre exemple la formulation de Langmuir en adsorption dissociative pour une surface portant deux types de sites 1 et 2 :

$$\theta = z \frac{\sqrt{\lambda_1 P}}{1+\sqrt{\lambda_1 P}} + (1-z)\frac{\sqrt{\lambda_2 P}}{1+\sqrt{\lambda_2 P}},$$

θ, recouvrement total;

z, fraction de sites 1;

λ_1, λ_2, coefficients d'adsorption sur les sites 1 et 2.

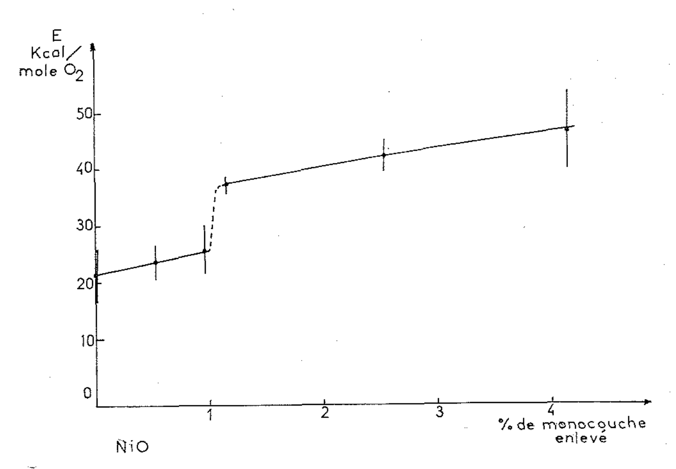


Fig. 2. — Variation de la chaleur de désorption avec la quantité d'oxygène enlevé au solide. Les barres verticales donnent les intervalles de confiance à 90 %.

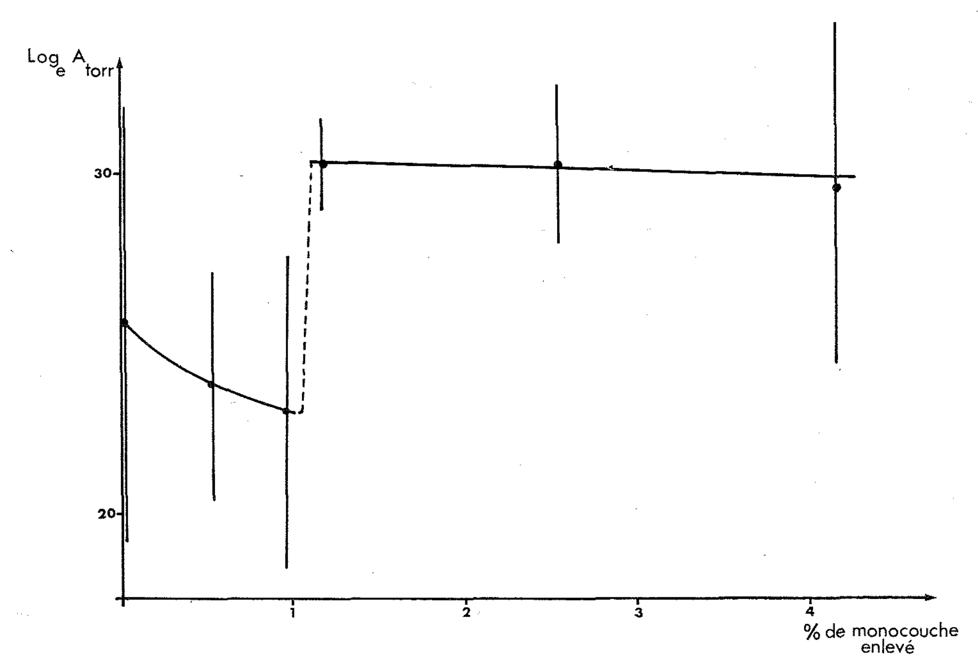


Fig. 3. — Variation du facteur entropique avec la quantité d'oxygène enlevé au solide.

Le traitement de ce modèle sur calculateur permet de retrouver l'allure des courbes de variation de A et E avec θ (*fig.* 2 et 3), et la discontinuité si les chaleurs d'adsorption E_1 et E_2 sur les deux types de sites sont assez différentes.

Des résultats semblables ont été obtenus pour les oxydes MnO_2, Fe_2O_3, Co_3O_4, et CuO; ils feront l'objet d'une publication plus détaillée.

En conclusion, il semble donc que, dans tous ces cas, l'hétérogénéité de l'oxyde métallique est moins grande qu'on ne l'avait supposé. La distribution continue est remplacée par une distribution discontinue comportant un petit nombre de sites d'espèces différentes. Cette observation peut avoir des conséquences pour les mécanismes de la catalyse d'oxydation sur les oxydes de métaux de transition de la quatrième période.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) V. A. Sazonov, V. V. Popovskii et G. K. Boreskov, *Kinetika i Kataliz*, 1968, 9, p. 307 et 312.
(2) J. E. Germain et J. P. Joly, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 824.

Laboratoire de Catalyse organique,
École Supérieure de Chimie industrielle de Lyon,
43, *boulevard du* 11-*Novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne.*

SPECTROCHIMIE. — *Mise en évidence par spectrométrie Raman de bromures mixtes du bore et du phosphore.* Note (*) de Mlle **Marie-Claire Deneufeglise**, MM. **Paul Dhamelincourt** et **Michel Migeon**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude par spectrométrie Raman d'une série d'échantillons préparés par action de $B\,Br_3$ sur $P\,Br_5$ mélangés en proportions variables montre l'existence de bromures mixtes possédant une structure ionique.

L'étude, par spectrométrie Raman, du composé d'addition $P\,Cl_5$, $B\,Cl_3$ a montré qu'il était formé des ions $P\,Cl_4^+$ et $B\,Cl_4^-$ (1) structure suggérée en 1953 par une étude conductimétrique (2). Par analogie, il nous a semblé intéressant d'essayer de déterminer la structure du composé d'addition $P\,Br_5$, $B\,Br_3$ signalé pour la première fois dans la littérature en 1893 par J. Tarible (3) et n'ayant, par la suite, fait l'objet d'aucune étude structurale.

Préparation et étude. — Plusieurs échantillons sont préparés à partir de mélanges des composés $P\,Br_5$ et $B\,Br_3$ en proportions variables.

Ces mélanges sont réalisés dans des tubes scellés en verre « pyrex » que l'on utilise ensuite directement comme cellule Raman.

Tableau I

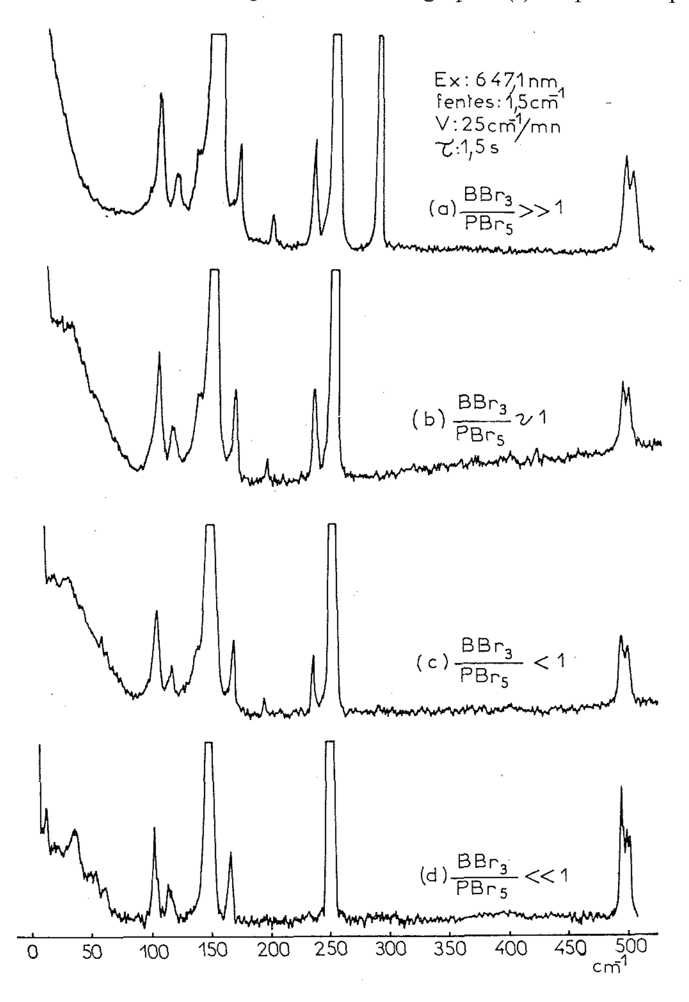
$\Delta\nu$ (cm^{-1})	Attribution		
28			Mode externe
102	$\nu_{2,3}$	($P\,Br_4^+$)	δd (Br–P–Br)
114			Mode externe
135	$\nu_{2,3}$	($B\,Br_4^-$)	δd (Br–B–Br) (*)
148	$\nu_{7,8,9}$	($P\,Br_4^+$)	δd (Br–P–Br)
166			Mode externe
194	$\nu_{7,8,9}$	($B\,Br_4^-$)	δd (Br–B–Br) (*)
233	ν_1	($B\,Br_4^-$)	ν_s (B——Br) (*)
250	ν_1	($B\,Br_4^+$)	ν_s (B——Br)
279	ν_1	($B\,Br_3$)	ν_s (B——Br), spectre (*a*)
495 499	$\nu_{4,5,6}$	($P\,Br_4^+$)	νd (P——Br)

(*) Raies dont l'intensité décroît quand la proportion de BBr_3 diminue.

Les spectres Raman sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre photo-électrique triple monochromateur « Coderg » équipé d'une platine adaptée à l'étude des solides. La source utilisée est un laser à krypton ionisé « Coherent Radiation Laboratories » modèle 52 dont on utilise la raie rouge 647,1 nm émise avec une puissance utile de 150 mW au niveau de l'échantillon.

L'étude des spectres montre, qu'à la température ambiante, aucune réaction notable n'a lieu entre PBr_5 et BBr_3 alors qu'elle apparaît comme totale après que l'on ait maintenu les mélanges à la température de 150 °C pendant 1 h.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — La structure ionique du pentabromure de phosphore a été mise en évidence, notamment par radiocristallographie ([4]) et spectroscopie de vibra-



tion ([5]). Ces deux méthodes concluent à l'existence d'une maille orthorombique contenant 4 ions PBr_4^+ et 4 ions Br^-. La tendance particulière de l'ion PBr_4^+ à s'associer à de nombreux anions du type AXn^- (où X est halogène) ([6]) est également bien connue, ainsi que celle de la molécule BBr_3 à former des ions BBr_4^- ([7]). Compte tenu de ces résultats, nous avons cherché à prouver par la spectrométrie Raman l'existence d'un composé du type PBr_4^+, BBr_4^-. Nous avons enregistré dans ce but les spectres Raman des composés obtenus pour plusieurs valeurs du rapport nombre de moles de BBr_3/nombre de moles de PBr_5. L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau I.

L'analyse des spectres du composé, résultant de l'action de $B\,Br_3$ sur $P\,Br_5$ en proportion équimoléculaire, confirme la formation des ions $P\,Br_4^+$ et $B\,Br_4^-$ [spectre (*b*)].

Seules trois des raies caractéristiques de $B\,Br_4^-$ sont visibles sur nos enregistrements, la dernière correspondant à l'élongation dissymétrique est toujours faible pour les édifices de symétrie tétraédrique du type AX_4 (tableau II).

TABLEAU II

BBr_4^- (en solution selon Creighton) (cm^{-1})		BBr_4^- (en phase solide selon nos mesures) (cm^{-1})	
117	ν_2	135	ν_2
166	ν_4	194	ν_4
243	ν_1	233	ν_1
605	ν_3	–	ν_3

Par contre, nous enregistrons la totalité des raies attribuables à l'ion $P\,Br_4^+$; elles ne correspondent ni en intensité ni en fréquence à celles de ce même ion dans le composé $P\,Br_5$ mais sont très voisines de celles de l'ion $P\,Br_4^+$ dans le composé PBr_4^+, $Ta\,Br_6^-$ [8]. (tableau III).

TABLEAU III

$P\,Br_4^+$ dans $P\,Br_4^+$, Br^-			$P\,Br_4^+$ dans $P\,Br_4^+$, $Ta\,Br_6^-$			$P\,Br_4^+$ dans $P\,Br_4^+$, $B\,Br_4^-$		
cm^{-1}		I	cm^{-1}		I	cm^{-1}		I
72	$\nu_{2,3}$	3	116	$\nu_{2,3}$	5	102	$\nu_{2,3}$	2,5
74		10						
139	$\nu_{7,8,9}$	7	148	$\nu_{7,8,9}$	10	148	$\nu_{7,8,9}$	10
141		1						
145		7						
229	ν_1	Très intense	254	ν_1	Intense	250	ν_1	Intense
475	$\nu_{4,5,6}$	3	496	$\nu_{4,5,6}$	1,5	495	$\nu_{4,5,6}$	2,7
482		0,5	503		0,5	499		2,3
484		8						

Les spectres de la phase solide obtenue à partir des mélanges contenant un grand excès de $B\,Br_3$ montrent que la totalité du $P\,Br_5$ a été consommée pour former les ions $P\,Br_4^+$ et $B\,Br_4^-$. On observe avec une forte intensité la raie correspondant à la vibration de valence totalement symétrique du tribromure de bore résiduel [spectre (*a*)].

Les spectres du composé obtenu à partir des mélanges contenant un excès de $P\,Br_5$ sont plus délicats à interpréter. Au fur et à mesure de l'appauvrissement des mélanges en $B\,Br_3$, nous observons [spectres (*c*) et (*d*)] :

a. Une diminution de l'intensité des raies attribuables à l'ion $B\,Br_4^-$.

b. Une modification du spectre de basses fréquences et de la structure fine de certaines raies de l'ion $P\,Br_4^+$.

c. L'absence, malgré la faible proportion de BBr_3, de pentabromure de phosphore n'ayant pas réagi et que l'on aurait aisément caractérisé par la vibration ν_1 très intense de l'ion PBr_4^+ à 229 cm^{-1}.

Tous ces résultats nous conduisent à envisager l'hypothèse suivante :

Dans le cas d'un mélange pauvre en BBr_3, une partie des ions Br^- du composé PBr_5 réagit avec BBr_3 pour donner des ions BBr_4^- selon la réaction

$$PBr_5 + x\,BBr_3 \rightarrow (PBr_4^+)(Br^-)_{1-x}(BBr_4^-)_x.$$

Par contre, lorsque le rapport BBr_3/PBr_5 atteint ou dépasse la valeur 1, la totalité des ions Br^- réagit avec BBr_3 ($x = 1$) et la maille est alors seulement constituée des ions PBr_4^+ et BBr_4^-.

La modification du spectre de basses fréquences et l'éclatement des modes primitivement dégénérés de l'ion PBr_4^+ est en faveur de notre hypothèse.

Malheureusement, l'intensité trop faible des raies correspondant à l'ion BBr_4^- ne permet pas de déterminer dans quelles limites du rapport BBr_3/PBr_5, cette hypothèse reste valable.

Nous nous proposons donc de poursuivre cette étude par spectrométrie à plus haute résolution et par radiocristallographie.

(*) Séance du 29 octobre 1973.

(1) H. Gerding et J. C. Duinker, *Rev. Chim. min.*, 3, 1966, p. 815.
(2) W. L. Groneveld et A. P. Zuur, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 72, 1953, p. 1953.
(3) J. Tarible, *Comptes rendus*, 116, 1893, p. 1521.
(4) M. Van Driel et Mac Gillavry, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 62, 1943, p. 167.
(5) P. Dhamelincourt et Mme Crunelle-Cras, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2470.
(6) P. Dhamelincourt, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1971.
(7) J. A. Creighton, *J. Chem. Soc.* (G. B.), 5, 1965, p. 6589.
(8) M. Delhaye, P. Dhamelincourt et J. C. Merlin, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 370.
(9) R. Clark et P. Mitchell, *J. Chem. Phys.*, 36, 1972, p. 2226.

Université des Sciences et Techniques de Lille.

M. C. D. et M. M. :
Laboratoire de Spectrochimie structurale C.8;

P. D. :
Laboratoire de Spectroscopie Raman C.5;
B. P. no 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la précipitation de l'azote dans un alliage chrome-azote de haute pureté.* Note (*) de Mme **Françoise Faudot** et M. **Jean Bigot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un alliage chrome-azote à 0,01 % en poids est soumis, après trempe, à des revenus isothermes à différentes températures. L'évolution de l'alliage est suivie par des mesures de résistivité électrique à basse température et par observation directe de lames minces au microscope électronique.

Les phénomènes de vieillissement des alliages chrome-azote trempés ont été étudiés par différentes méthodes telles que la mesure de la dureté ou de la résistivité électrique [1], le frottement intérieur [2] et la micrographie optique [1].

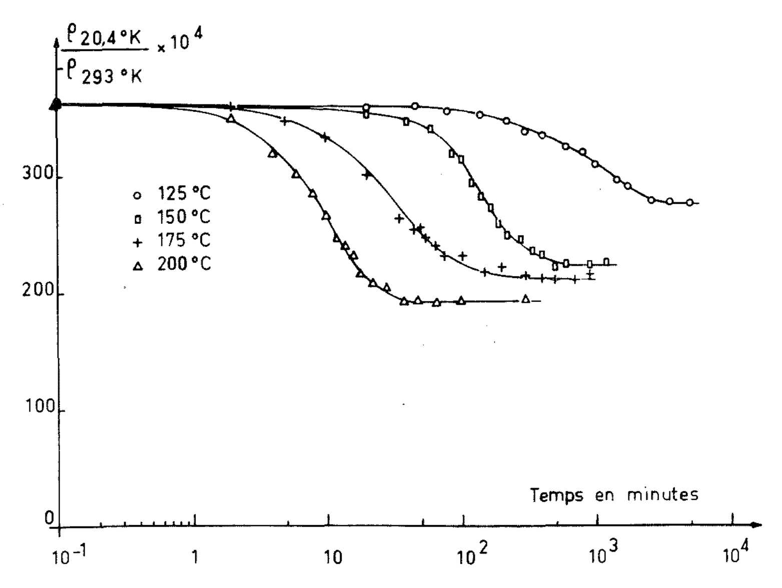


Fig. 1. — Variation du rapport de résistivité électrique à basse température de l'alliage chrome-azote trempé depuis 950°C, au cours de revenus isothermes à 125, 150, 175 et 200°C.

Nous nous sommes proposé de suivre l'évolution d'un alliage Cr-N à 0,01 % en poids préparé à partir d'un métal de haute pureté [3] nitruré suivant une méthode décrite dans une Note précédente [4]. Les échantillons sont tout d'abord trempés depuis 950°C afin de mettre tout l'élément d'addition en solution solide [4]. La précipitation du nitrure de chrome au cours de revenus isothermes à 125, 150, 175 et 200°C est suivie par la mesure du rapport des résistivités électriques à 20,4 et 293 K et par microscopie électronique en transmission. Les mesures de résistivité sont effectuées sur des plaquettes de chrome (50 × 5 × 1 mm) et les observations au microscope électronique sur des lames obtenues par polissage

mécanique des échantillons jusqu'à une épaisseur de 0,20 mm, suivi d'un amincissement électrolytique dans une solution acétoperchlorique ([5]).

La figure 1 montre la variation du rapport des résistivités électriques au cours des différents traitements thermiques. Après un certain temps d'incubation qui diminue quand

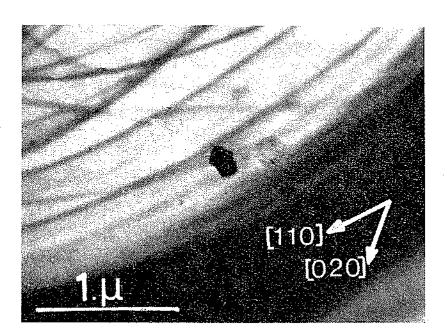


Fig. 2 (G × 30 000). — Précipités de nitrures de chrome Cr_2N observés dans un alliage trempé et vieilli 25 mn à 150°C. Le plan d'observation correspond au plan (001) du chrome, les côtés des précipités sont orientés suivant les directions ⟨ 100 ⟩ et ⟨ 110 ⟩ de la matrice.

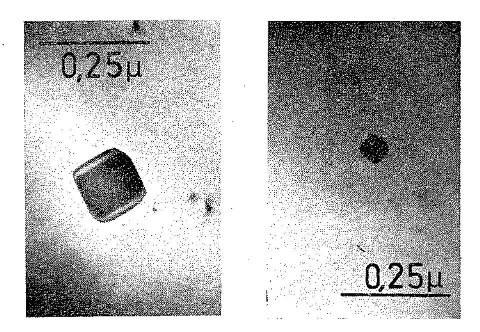


Fig. 3 (G × 92 000). — Après un revenu de 300 mn à 150°C, la dimension des précipités de nitrure de chrome peut varier de 0,05 à 0,14 μ.

la température augmente, la précipitation a lieu en un seul stade. Ces courbes ont un aspect comparable à celles obtenues par Weaver ([1]). L'application de la loi de Wert, $W_t = 1 - \exp[-(kt)^n]$ où W_t est la fraction précipitée au temps t, k et n des constantes, montre que cette loi est vérifiée lorsque W_t est inférieure à 0,8. Les valeurs de l'exposant n sont respectivement de 0,92, 1,45, 1,19, 1,34 pour les isothermes à 125, 150, 175 et 200°C. L'énergie d'activation apparente calculée est de 18 500 cal/mole, valeur assez proche de l'énergie d'activation de diffusion de l'azote dans le chrome, soit 20 500 cal/mole ([6]).

L'observation de lames minces au microscope électronique montre que, pour les échantillons revenus à 150°C, les premiers précipités apparaissent après 25 mn de vieillissement, à la fin du temps d'incubation. Lorsque le plan de la lame correspond à un plan (100) du chrome, ces précipités ont l'aspect de petits rectangles dont les côtés sont parallèles aux directions ⟨ 100 ⟩ ou ⟨ 110 ⟩ de la matrice (*fig.* 2). L'image en fond noir permet d'identifier la tache de diffraction qui correspond au précipité. Le dépouillement du diagramme montre que la nouvelle phase est du nitrure de chrome Cr_2N de structure

hexagonale compacte (4,759 Å < a < 4,805 Å, 4,438 Å < c < 4,479 Å) (7). La répartition des précipités dans la matrice est hétérogène et pour un même revenu, leurs dimensions peuvent varier de 0,05 à 0,14 μ (*fig.* 3). Pour un temps de vieillissement correspondant au palier de résistivité, ils prennent l'aspect de sphérules (*fig.* 4). Les phénomènes observés sont analogues pour les autres isothermes étudiées.

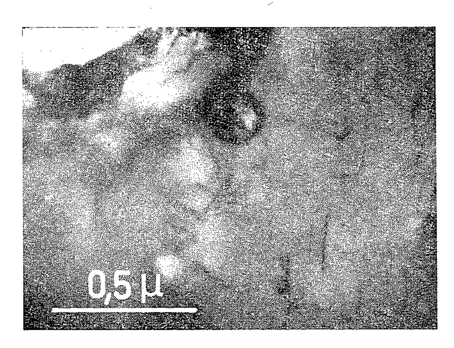


Fig. 4 (G × 60 000). — En fin de précipitation, après 1000 mn à 150°C, les précipités prennent l'aspect de sphérules.

La morphologie des précipités de nitrures que nous observons est très différente de celle décrite par Woods et Ball dans une publication récente (8). Remarquons que le type de défauts étudiés par ces auteurs avait été observé par Garrod et Wain sur un métal non nitruré recuit à des températures supérieures à 1050°C (9). Cet aspect particulier, lié au traitement thermique à haute température, pourrait être attribué à la diffusion d'une impureté moins soluble que l'azote telle que l'oxygène (10).

(*) Séance du 29 octobre 1973.

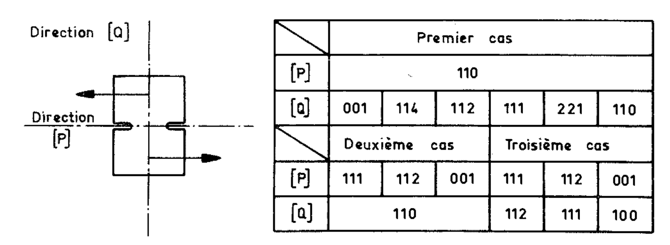
(1) C. W. Weaver, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 1151.
(2) A. Gilbert et M. J. Klein, *Acta Met.*, 14, 1966, p. 541.
(3) J. Bigot, *Ann. Chim.*, 5, 1970, p. 397.
(4) D. Prioux et J. Bigot, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1025.
(5) S. Yoshida, N. Nagata et Y. Ohba, *Trans. Jap. Inst. Metals*, 5, 1964, p. 155.
(6) M. J. Klein et A. H. Clauer, *Trans. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 1771.
(7) H. J. Goldschmidt, *Interstitial Alloys*, London, Butterworths, 1967, p. 220.
(8) G. S. Woods et A. Ball, *Phil. Mag.*, 27, 1973, p. 785.
(9) R. I. Garrod et H. L. Wain, *Phil. Mag.*, 12, 1965, p. 199.
(10) D. Caplan, M. J. Fraser et A. A. Burr, *Ductile Chromium and its alloys*, Amer. Soc. Metals, 1957, p. 196.

Centre d'Études de Chimie métallurgique
du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain*,
94400 *Vitry-sur-Seine.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les plans de glissement de l'aluminium à* 600°C. Note (*) de MM. **Bruno Duquaire**, **Michel Biscondi** et **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

La déformation de monocristaux d'aluminium lors du fluage par cisaillement à 600°C, sous une cission de 40 gf/mm² parallèle à ⟨ 110 ⟩, peut se produire par des bandes de glissement d'orientation quelconque { *yyz* }. La variation de la vitesse de fluage, en fonction de l'orientation des bandes, montre qu'à l'échelle atomique, le glissement a lieu sur plus d'un seul type de plan.

Des bandes de glissement parallèles à des plans d'orientations diverses ont déjà été observées sur des monocristaux d'aluminium à haute température : ces plans sont, outre le plan { 111 } actif à toute température ([1]), les plans { 100 } [([2]) à ([5])], { 110 } [([1]), ([6])] et { 112 } ([4]). Ces observations ont été faites après un essai sous contrainte uniaxiale



	Premier cas					
[P]	110					
[Q]	001	114	112	111	221	110
	Deuxième cas			Troisième cas		
[P]	111	112	001	111	112	001
[Q]	110			112	111	100

Fig. 1. — Orientation des directions de cission maximale.

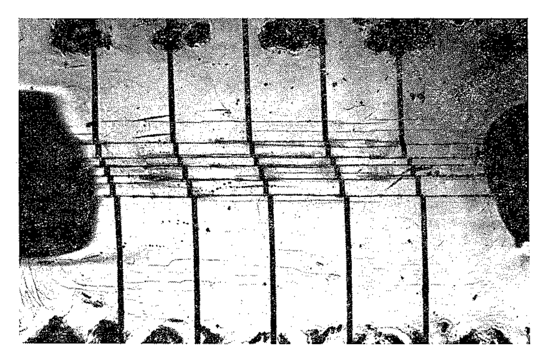


Fig. 2. — Plan (Q) d'orientation { 221 }. (G × 11.)

qui présente, selon l'orientation du cristal, l'un des deux inconvénients suivants : développement simultané de plusieurs systèmes de glissement ou apparition de bandes de glissement secondaire, avec en général rotation du réseau; dans le premier cas, le glissement double empêche la formation des bandes de glissement ([1]). Par un essai de cisaillement qui évite les défauts précédents, sur des monocristaux soigneusement orientés, on a sollicité à 600°C divers plans de cission maximale selon différentes directions; dans chaque cas, on a observé par micrographie optique comment se produit la déformation et on a enregistré celle-ci en fonction du temps.

L'éprouvette est usinée électrolytiquement dans des monocristaux orientés d'aluminium 99,996 % (7). Sa forme (*fig.* 1) permet de limiter les efforts parasites et de localiser la déformation loin des zones de serrage de l'éprouvette. L'orientation de la direction [P] d'application de la force et celle de la direction [Q] normale au plan passant par les deux fonds d'entaille sont assurées à moins de 1° près. Après polissage électrolytique, les grandes faces reçoivent des traits de repère, puis l'éprouvette est montée dans une

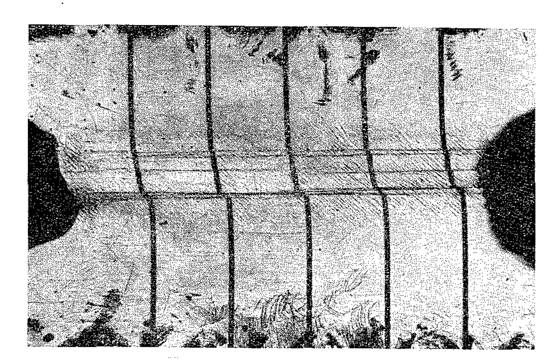


Fig. 3. — Plan (Q) d'orientation { 110 }. (G × 11.)

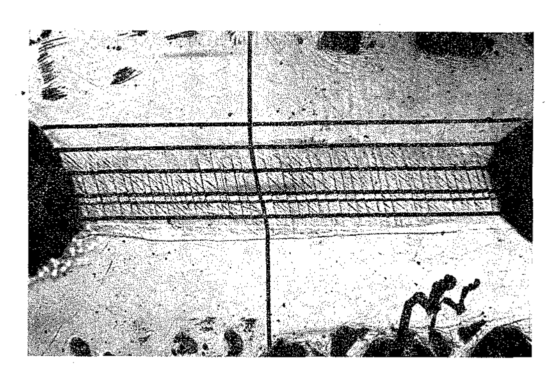


Fig. 4. — Plan (P) d'orientation { 112 }. (G × 11.)

machine de fluage (8), portée à 600°C et soumise à une force créant une cission maximale de 40 gf/mm^2 dans les plans (P) et (Q), respectivement normaux aux directions [P] et [Q].

En ce qui concerne le faciès de déformation, on doit distinguer trois cas (*cf.* tableau, *fig.* 1) :

1. Si la direction [P] est de type ⟨ 110 ⟩, sans que la direction [Q] soit de type ⟨ 110 ⟩, la déformation, en fin d'essai (*fig.* 2), est presque entièrement concentrée dans des bandes de glissement, dont certaines ne traversent pas tout l'échantillon. Leur nombre a une légère tendance à croître quand le plan (Q) passe de l'orientation { 001 } à { 221 }. Leurs traces sur les grandes faces sont sensiblement parallèles à [P].

Si les deux directions [P] et [Q] sont de type ⟨ 110 ⟩, on observe des bandes de glissement parallèles à [P] et un glissement homogène important entre elles (*fig.* 3). Comme

la rotation cristalline est pratiquement nulle en fin d'essai, ce glissement homogène a pour direction [P] et le glissement dans la direction [Q] est très limité; ce glissement de direction [Q] paraît gêner la formation des bandes de glissement de direction [P].

Pour les orientations précédentes, les traces des bandes de glissement sur un plan normal à la direction de glissement sont floues. Cependant, l'ensemble de nos observations tend à montrer que si la direction [P] est de type ⟨ 110 ⟩, le plan de cission maximale est plan de glissement macroscopique.

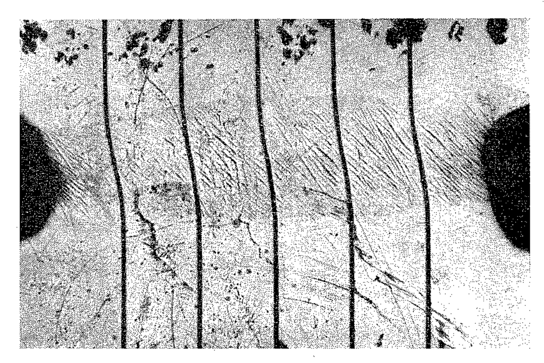


Fig. 5. — Orientation quelconque. (G × 11.)

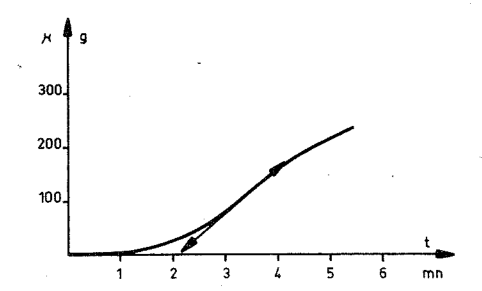


Fig. 6. — Courbe-type de fluage lorsque [P] est de type ⟨ 110 ⟩.

2. Si la direction [Q] est de type ⟨ 110 ⟩, sans que la direction [P] le soit, il y a rotation du réseau du cristal, une partie de la déformation se concentre dans des bandes de glissement parallèles à la direction [Q], le restant, d'importance voisine, se produit par glissement homogène de même direction (*fig.* 4).

3. Si aucune des directions [P] et [Q] n'est de type ⟨ 110 ⟩, plusieurs systèmes de glissement doivent agir. On n'observe jamais de bandes de glissement. En général, la déformation est homogène et il y a rotation du réseau (*fig.* 5).

Dans le premier cas, où le plan de glissement est bien défini, nous avons étudié l'influence de son orientation sur la vitesse de fluage, ce qui nous a fourni des indications complémentaires sur la nature des plans de glissement. La courbe de fluage enregistrée se rapporte au glissement de la zone des entailles toute entière. Elle présente en général une phase accélérée, suivie d'une phase décélérée (*fig.* 6); pour chaque orientation, la vitesse initiale est très dispersée, pour des raisons liées à la structure initiale du monocristal, tandis que la vitesse maximale est mieux définie : c'est elle que nous prenons en compte. La figure 7

présente, en fonction de l'angle α des plans (Q) et (001), la variation de cette vitesse maximale de glissement. Cette variation permet de conclure que le glissement, à l'échelle atomique, n'a pas lieu sur un plan cristallographique de type unique, auquel correspondrait un maximum sur la courbe précédente. A l'échelle atomique, le glissement se produit donc sur plusieurs types de plans.

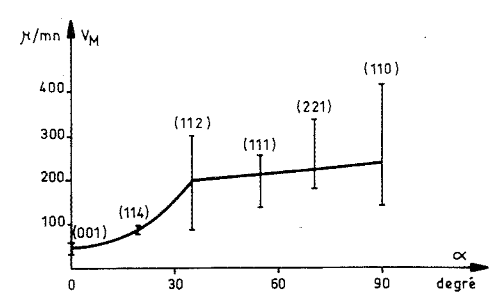


Fig. 7. — Variation de la vitesse maximale de glissement avec l'angle α du plan (Q) et de (001), si [P] est [1$\bar{1}$0].

En conclusion, lors d'un essai de cisaillement en fluage à 600°C effectué sur un monocristal d'aluminium avec une cission maximale de 40 gf/mm^2, la condition nécessaire et suffisante pour qu'un plan cristallographique forme des bandes de glissement macroscopiques, est qu'il soit parallèle à l'un des plans (P) et (Q) de cission maximale, et que la direction de cission maximale qu'il contient soit de type ⟨ 110 ⟩. Tous les plans de type { *yyz* } peuvent donc donner des bandes de glissement. A notre connaissance, en traction à très haute température, on n'a jamais observé de bande de glissement d'orientation proche de { 114 }, { 221 } ou { 110 } dans l'aluminium; nous pensons que, dans ce cas, l'apparition de ces bandes est empêchée par le glissement double [1]. L'étude des vitesses de fluage montre, en outre, qu'à l'échelle atomique, le glissement a lieu sur plusieurs types de plans.

(*) Séance du 29 octobre 1973.

(1) J. M. ROBERTS et K. V. GOW, *Trans. A. I. M. E.*, 212, 1958, p. 648.
(2) C. S. BARRETT, *Structure of Metals*, Mc Graw-Hill, New-York, 1952, p. 337.
(3) P. LACOMBE et L. J. BEAUJARD, *J. Inst. Met.*, 74, 1948, p. 11.
(4) I. S. SERVI, J. T. NORTON et N. J. GRANT, *Trans. A. I. M. E.*, 194, 1952, p. 965.
(5) Y. A. ROCHER, L. A. SHEPARD et J. E. DORN, *Trans. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 316.
(6) R. LE HAZIF, P. DORIZZI et J. P. POIRIER, *Acta Met.*, 21, 1973, p. 903.
(7) J. Y. BOOS, B. DUQUAIRE, F. FAURE, F. LEROY, C. RANSON et J. RIEU, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 68, 1971, p. 443.
(8) M. BISCONDI et C. GOUX, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 65, 1968, p. 167.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 *bis, cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne-Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la synthèse de certains acides aminés, de sucres et de peptides dans le plasma froid (VI). Autoassemblage de quelques structures protéiques, abiotiques en microsystèmes.* Note (*) de MM. **Cristofor I. Simionescu**, **Férenc Dénes** et Mlle **Monica Dragnea**, présentée par M. Georges Champetier.

Examen de quelques formations protéiques obtenues dans les conditions simulées de l'ère primaire de la Terre par rapport aux protéinoïdes et coacervats synthétisés par S. W. Fox et A. I. Oparin.

Pour comprendre le processus d'évolution, qui a conduit par des transformations successives des composés prébiotiques, à l'unité fondamentale de la matière vivante — la cellule — il faut étudier systématiquement et profondément le comportement et le regroupement des macromolécules dans les structures supérieurement organisées.

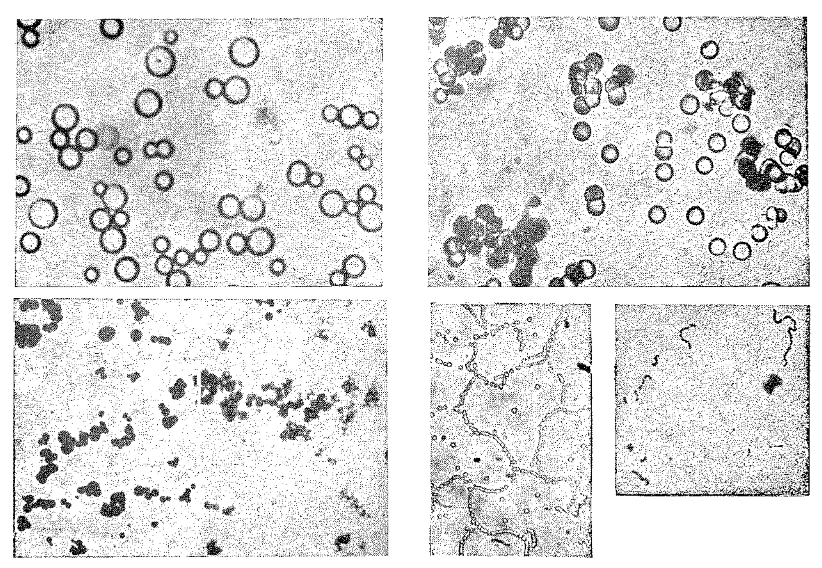


Fig. 1. — Micrographies optiques et électroniques des formations caractéristiques pour les protéinoïdes et les coacervats obtenues par S. W. Fox et A. I. Oparin.

La comparaison des propriétés physiques, chimiques, biologiques et conformationnelles de ces édifices avec les caractéristiques des plus simples formes de la vie existant sur notre planète et avec celles découvertes dans les roches et présumées avoir existé dans l'étape initiale de la formation de la matière vivante pourrait fournir des données d'importance particulière pour expliquer l'évolution de la matière allant jusqu'à la cellule vivante.

Des recherches importantes ont été effectuées dans ce domaine par S. W. Fox et A. Oparin [(1) à (13)].

Bien que ces auteurs aient utilisé des voies tout à fait différentes pour obtenir les structures précellulaires (protéinoïdes et coacervats), les résultats qu'ils ont obtenus concernant les formations morphologiques présentent des ressemblances marquées. Ainsi, les protéinoïdes synthétisées par S. W. Fox et coll. exigent la polycondensation d'un mélange d'aminoacides en milieu anhydre à une température d'environ 170°C, tandis

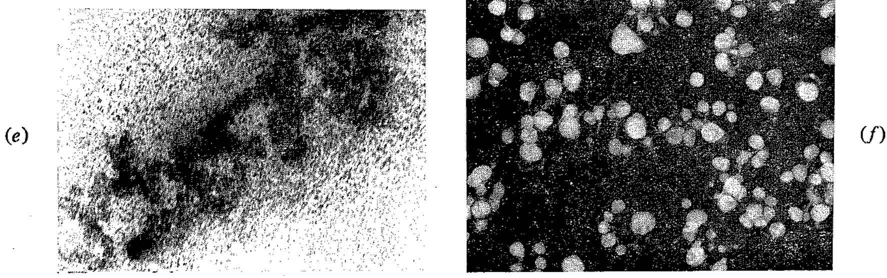
(*a*) (*b*)

(2 *a*) Formations protéiques identifiées dans le produit brut dilué (G × 600);
(2 *b*) Formations protéiques isolées à partir du produit brut (G × 600);

(*c*) (*d*)

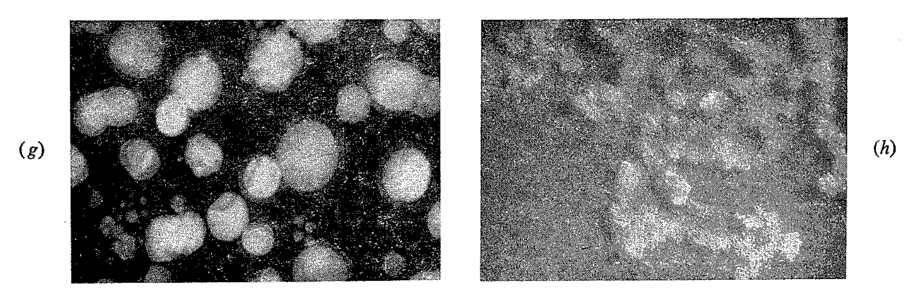
(2 *c*) Formations protéiques isolées à partir du produit brut, dilué (G × 600);
(2 *d*) Formations protéiques isolées à partir du produit brut (G × 47 000);

(*e*) (*f*)

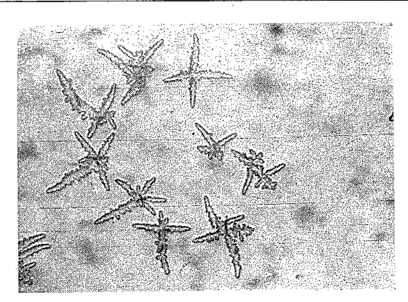


(2 *e*) Formations protéiques isolées à partir du produit brut (G × 55 000);
(2 *f*) Formations protéiques isolées à partir du produit brut (G × 55 000);

(*g*) (*h*)



(2 *g*) Formations protéiques isolées à partir du produit brut (G × 147 000);
(2 *h*) Formations protéiques identifiées dans la fraction
de poids moléculaire comprise entre 30 000-40 000 (G × 50 000);



(2 *i*) Formations protéiques identifiées dans la fraction de poids moléculaire à inférieur 4000 (G × 800).

Fig. 2. — Micrographies optiques (2 *a*, 2 *b*, 2 *c*, 2 *i*) et électroniques (2 *d*-2 *h*), des formations protéiques identifiées dans le produit synthétisé dans les conditions du plasma froid.

que les coacervats se développent dans le mélange de deux solutions colloïdales possédant des charges différentes (par exemple, de la gélatine et de la gomme arabique).

Dans les deux cas, la forme géométrique de base des microsystèmes obtenus est sphérique. En même temps, se produit l'union de deux ou de plusieurs microsphères dans des structures agglomérées, et aussi dans des faisceaux compacts.

Certaines formations caractéristiques des protéinoïdes et des coacervats obtenues par ces auteurs sont présentées dans la figure 1.

Il a été établi que les dimensions des microsphères sont uniformes, s'intégrant, en ce qui concerne les protéinoïdes, dans les limites de 0,5 à 7,0 µm, et en ce qui concerne les coacervats, entre les limites de 6 à 60 µm.

La résistance mécanique de ces formations, et particulièrement celle des microsphères, est suffisamment élevée pour permettre la préparation, dans des conditions favorables, d'échantillons aussi bien pour la microscopie optique que pour la microscopie électronique (métallisation, sectionnement).

Cette Note présente des images de microscopie optique et électronique de certaines formations précellulaires abiogènes, synthétisées dans les conditions du plasma froid et de radiofréquences.

L'installation de synthèse, les conditions expérimentales, ainsi que la façon dont ont été effectués la séparation, le fractionnement et l'analyse des structures protéiques ont été discutées dans les travaux antérieurs [(14), (18)].

A partir d'un mélange de méthane, d'ammoniac et de vapeur d'eau, nous avons obtenu des structures protéiques correspondant à quatre fractions de poids moléculaires distincts de valeurs : 100 000-150 000, 70 000-80 000, 20 000-40 000 et au-dessous de 4 000. Toutes ces fractions renferment en prépondérance du glycocolle, de l'alanine et de l'acide aspartique.

Pour mettre en évidence les formations précellulaires obtenues, nous avons utilisé un microscope optique « Carl Zeiss, Iena », et deux microscopes électroniques du type « BS-513 A-Tesla » et « JEM-7, Jeol ».

Les préparations pour la microscopie électronique étaient des dépôts dans des solutions aqueuses brutes, diluées, sur des grilles couvertes d'une pellicule de collodion, sur laquelle une couche fine de charbon avait été préalablement déposée. Pour rendre le contraste plus évident, on a effectué ensuite la métallisation au palladium, sous un angle de 10°.

Les échantillons pour la microscopie optique ont été obtenus en utilisant des solutions aqueuses brutes, retenues sous la forme de pellicules minces entre deux lamelles du microscope.

La figure 2 montre des formations protéiques significatives dans les conditions expérimentales décrites auparavant.

A la suite des observations faites, il est établi que chacune de ces structures protéiques a comme élément de base *la microsphère.*

Les images obtenues grâce à la microscopie optique montrent des formations en chaînes linéaires et ramifiées (*fig.* 2 *a* et 2 *b*). Certaines structures bourgeonnées sont formées probablement par la scission ou par l'union de deux ou de plusieurs microsphères (*fig.* 2 *c*).

Les agrégats identifiés au microscope électronique permettent de mieux relever l'existence de certaines structures complexes basées sur les microsphères (*fig.* 2 *d*-2 *h*).

Plus évidente est l'image dans la figure 2 *f*, où les agrégats de 2-3 microsphères sont réunis par des chaînes très longues. Pour des grossissements plus accentués (*fig.* 2 *g*), ils révèlent de façon plus précise les processus d'union-scission qui se déroule dans les microsphères.

Les résultats obtenus dans le cas des fractions à bas poids moléculaire (moins de 4 000), montrent l'existence de certaines structures ayant des degrés avancés d'organisation (*fig.* 2 *i*).

CONCLUSIONS. — 1. Les conditions de synthèse indiquées dans ce travail permettent d'obtenir des structures protéiques à morphologie similaire aux protéinoïdes et aux coacervats.

2. L'unité de base des agrégats macromoléculaires est constituée par la microsphère protéique.

3. Le poids moléculaire des composés protéiques entrant dans la constitution des structures précellulaires n'influe pas essentiellement sur la morphologie de ces édifices.

4. Dans les conditions expérimentales données, les formations précellulaires apparaissent à l'issue des transformations successives des composés de départ à bas poids moléculaire, dans des structures supérieurement organisées.

5. Les formations aux niveaux d'organisation différents présentent une résistance mécanique permettant qu'elles soient examinées dans des conditions favorables.

6. Les structures à bas poids moléculaires sont des formations ordonnées.

(*) Séance du 29 octobre 1973.

(1) S. W. Fox, *The Origine of Prebiological Systems*, Academic Press, New York, 1965.
(2) S. W. Fox, *Naturwissenschaften*, 56, 1969, p. 1.
(3) S. W. Fox, *Science*, 132, 1960, p. 200.
(4) S. W. Fox, *Nature*, 205, 1965, p. 328.
(5) S. W. Fox, K. Harada et J. Kendrick, *Science*, 129, 1959, p. 1221.
(6) S. W. Fox, K. Harada, P. Hare, G. Hinsche et G. Muller, *Science*, 1967, 1970, p. 767.
(7) S. W. Fox et S. Yuyama, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 108, 1963, p. 279.
(8) S. W. Fox et S. Yuyama, *J. Bacteriol.*, 85, 1963, p. 279.
(9) S. W. Fox et Klaus Dose (édit.), *Molecular Evolution and the Origin of Life*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1972, p. 197.
(10) A. I. Oparin, *Stages and Mechanismus of Prebiological Organic Synthesis*. In Fox, 1965, p. 137.
(11) A. I. Oparin, *The Pathways of the Primary Development of Metabolism and Artificial Modeling of this Development in Coacervate Drops*. In Fox, 1965, p. 331.
(12) A. I. Oparin, *The Origin of Life on Earth*, Academic Press, New York, 1957.
(13) A. I. Oparin, *The Origin and Development of Life* (*Meditsina*, Publishing House, Moscou, 1966).
(14) Cr. Simionescu, N. Asandei et F. Dénes, *Comptes rendus*, 273, série D, 1971, p. 599.
(15) Cr. Simionescu, F. Dénes et M. Macoveanu, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 207, 1972, p. 469.
(16) Cr. Simionescu, F. Dénes et E. Schneider, *Comptes rendus*, 275, série D, 1972, p. 703.
(17) Cr. Simionescu, F. Dénes et M. Macoveanu, *Biopolymers*, 12, 1973, 237 pages.
(18) Cr. Simionescu, F. Dénes, D. Onac et G. Bloos (sous presse).

Institut de Chimie macromoléculaire,
Jassy,
République Socialiste de Roumanie.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude de la corrélation électronique, méthode du champ autocorrelé : systèmes biélectroniques dans leur état fondamental.* Note (*) de MM. **Roland Lissillour** et **Claude-Roger Guerillot**, transmise par M. Fernand Gallais.

Nous développons une première application de la méthode du champ autocorrelé exposée dans une Note précédente. La fonction de paire proposée s'exprime comme un produit antisymétrisé construit sur une base de fonctions locales et de fonctions intégrées. Les énergies électroniques sont obtenues sur base minimale avec une précision comparable à celle des autres méthodes d'étude de la corrélation électronique.

Les principes de base de la méthode du champ autocorrelé ont été exposés dans une Note précédente [1]. On y définit une fonction de paire sous forme de produit antisymétrisé de fonctions locales $|j_{\mathbf{r}_\mu}(\nu)\rangle$ et de fonctions intégrées $|i(\mu)\rangle$ selon

(1) $$\Phi(1,2)=\mathcal{N}\sum_{i=1}^{2}\sum_{\mu=1}^{2}(-1)^{i+\mu}|i(\mu)\rangle|j_{\mathbf{r}_\mu}(\nu\neq\mu)\rangle,$$

les fonctions $|j_{\mathbf{r}_\mu}(\nu)\rangle$ devant être fonctions propres de l'opérateur

(2) $$F_{(\mathbf{r}_\mu)}=-\frac{1}{2}\nabla_\nu^2-\frac{Z}{\mathbf{r}_\nu}+\frac{1}{|\mathbf{r}_\nu-\mathbf{r}_\mu|}+\sum_{i=1}^{N-2}<\frac{1}{r_{\nu\omega}}|i(\omega)\,i(\omega)\rangle_\omega,$$

où il est tenu explicitement compte de la position $\mathbf{r}_\mu$ de l'autre électron et du potentiel moyen des (N — 2) autres électrons extérieurs à la paire.

Dans le cadre d'une première application de la méthode aux systèmes bi-électroniques dans leur état fondamental, l'opérateur $F_{(\mathbf{r}_\mu)}$ se limite aux trois premiers termes et la fonction de paire va s'exprimer sur une base fonctionnelle de type 1 *s* telle que

(3) $$\left\{\begin{aligned}|j_{\mathbf{r}_\mu}(\nu)\rangle &\equiv 1\sigma_\mu(\nu)=\left[\frac{\xi_{\mathbf{r}_\mu}^3}{\pi}\right]^{1/2}\exp(-\xi_{\mathbf{r}_\mu}.r_\nu),\\ |i(\mu)\rangle &\equiv 1s(\mu)=\left[\frac{\xi^3}{\pi}\right]^{1/2}\exp(-\xi.r_\mu).\end{aligned}\right.$$

L'équation de définition (1) de la fonction de paire entraîne

(4) $$\Phi(1,2)=\mathcal{N}\left\{\begin{vmatrix}1s(1) & \overline{1\sigma_2(1)}\\ 1s(2) & \overline{1\sigma_1(2)}\end{vmatrix}-\begin{vmatrix}\overline{1s(1)} & 1\sigma_2(1)\\ \overline{1s(2)} & 1\sigma_1(2)\end{vmatrix}\right\}$$

(les barres supérieures indiquant des états de spin β); avec

(5) $$\mathcal{N}=\frac{1}{2\sqrt{1+S}},$$

où S s'exprime comme une double intégrale de recouvrement;

(6) $$S=\langle 1s(1)1\sigma_2(1)\quad 1s(2)1\sigma_1(2)\rangle.$$

Les fonctions locales $1\,\sigma_\mu(\nu)$ devant être, pour tout $\mathbf{r}_\mu$, fonctions propres de la forme simplifiée de l'opérateur $F_{(\mathbf{r}_\mu)}(2)$ selon

(7)
$$\left[h^0(\nu)+\frac{1}{|\mathbf{r}_\nu-\mathbf{r}_\mu|}\right]1\,\sigma_\mu(\nu)=\varepsilon_\mu\,1\,\sigma_\mu(\nu),$$

le meilleur jeu de ces fonctions est alors déterminé par la condition

(8)
$$\frac{\partial\varepsilon_{r_\mu}}{\partial\xi_{r_\mu}}=0.$$

D'autre part, l'énergie électronique totale, calculée à partir de la forme (4) de la fonction de paire, a pour expression

(9)
$$\begin{aligned}E=\frac{1}{1+S}\Big\{&\langle 1s\,|\,h^0\,|\,1s\rangle+\langle[\langle 1\sigma_2(1)\,|\,h^0(1)\,|\,1\sigma_2(1)\rangle]\,1s(2)\,1s(2)\rangle\\&+2\langle[\langle 1\sigma_2(1)\,|\,h^0(1)\,|\,1s(1)\rangle]\,1s(2)\,1\sigma_1(2)\rangle\\&+\langle 1\sigma_2(1)\,1\sigma_2(1)\,|\,\frac{1}{r_{12}}\,|\,1s(2)\,1s(2)\rangle\\&+\langle 1s(1)\,1\sigma_2(1)\,|\,\frac{1}{r_{12}}\,|\,1s(2)\,1\sigma_1(2)\rangle\Big\},\end{aligned}$$

expression de laquelle on peut exprimer l'énergie monoélectronique, valeur propre de l'équation (7) :

(10)
$$\varepsilon_\mu(\nu)=\langle 1\sigma_\mu(\nu)\,|\,h^0(\nu)\,|\,1\sigma_\mu(\nu)\rangle+\langle 1\sigma_\mu(\nu)\,|\,\frac{1}{|\mathbf{r}_\nu-\mathbf{r}_\mu|}\,|\,1\sigma_\mu(\nu)\rangle_\nu$$

pour obtenir finalement

(11)
$$\begin{aligned}E=\frac{1}{1+S}\Big\{&\langle 1s(1)\,|\,h^0(1)\,|\,1s(1)\rangle+\langle\varepsilon_2(1)\,1s(2)\,1s(2)\rangle\\&+2\langle[\langle 1\sigma_2(1)\,|\,h^0(1)\,|\,1s(1)\rangle]\,1s(2)\,1\sigma_1(2)\rangle\\&+\langle 1s(1)\,1\sigma_2(1)\,|\,\frac{1}{r_{12}}\,|\,1s(2)\,1\sigma_1(2)\rangle\Big\}.\end{aligned}$$

Les fonctions $1\,\sigma$ ainsi que les valeurs ponctuelles ε des énergies monoélectroniques ayant été précédemment obtenues, il ne reste plus qu'à optimiser l'énergie totale E par rapport au paramètre ξ de la fonction $1\,s$ pour déterminer complètement la fonction de paire et la meilleure énergie associée.

Les équations précédentes écrites dans l'hypothèse du développement minimal pour les fonctions $1\,s$ et $1\,\sigma$ sont évidemment généralisables à toute autre forme.

Les calculs ne peuvent se concevoir que par voie numérique, ainsi les intégrales (6) pour S, (10) pour ε_μ et (11) pour E sont déterminées par intégration numérique. Nous avons employé la méthode de Gauss-Legendre avec point milieu variable ([2]), le résultat final reste raisonnablement indépendant de la variation du point milieu, seul le degré du polynôme agit sur la précision des résultats.

Les énergies électroniques calculées, en unités atomiques, à différents degrés de précision et selon différentes valeurs de Z sont réunies dans le tableau suivant.

TABLEAU

Énergies des systèmes biélectroniques (en u. a.); états fondamentaux

Z	Degré du polynôme	Énergies calculées	Énergies expérimentales	Erreur (°/oo)
2	10	— 2,894 42	—2,903 72	3,20
	18	— 2,901 13		0,89
	24	— 2,902 37		0,46
	40	— 2,903 41		0,11
3	40	— 7,273 84	— 7,280 49	0,91
4	40	—13,646 24	—13,657 37	0,81
5	40	—22,018 93	—22,035 84	0,77
6	40	—32,391 57	—32,417 03	0,78
7	40	—44,764 04	—44,802 46	0,86
8	40	—59,136 29	—59,193 86	0,97

La comparaison avec les énergies expérimentales illustre un accord excellent. Pour un polynôme de degré 40 l'erreur est toujours inférieure à 1 °/oo, et de l'ordre de 1 pour 10 000 pour l'hélium. Un simple calcul en 10 points qui nécessite un temps de calcul inférieur à 2 s (ordinateur « IBM » série 360) conduit à une valeur de — 2,894 42 u. a. en net progrès par rapport au résultat Hartree-Fock (3) de — 2,8616 u. a. et même à la limite radiale obtenue par Davis (4) de — 2,8790 u. a. Sans vouloir comparer nos résultats à ceux des « fonctions r_{ij}, type Hylleraas », notre méthode conduit, au prix de calculs simples, aux mêmes ordres de précision que ceux obtenus par d'autres méthodes de la littérature. Enfin, la fonction de paire proposée, introduite dans le formalisme des fonctions de groupes (1) permet l'étude de systèmes à plus de deux électrons.

(*) Séance du 5 novembre 1973.

(1) R. Lissillour et C. R. Guerillot, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 243.
(2) A. C. Wahl et R. Land, *Int. J. Quant. Chem.*, I. S., 1967, p. 375.
(3) C. C. J. Roothaan, L. M. Sachs et A. W. Weiss, *Rev. Mod. Phys.*, 32, 1960, p. 186.
(4) H. L. Davis, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1827.

Laboratoire de Chimie théorique,
Université de Rennes,
148, *avenue du Général-Leclerc,*
B. P. n° 25 A,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE QUANTIQUE. — *Sur la précision relative du procédé de calcul de Hückel par rapport à d'autres techniques plus élaborées* (1). Note (*) de M. **Shou-Sin Sung**, présentée par M. Louis de Broglie.

Sur trois exemples précis, le procédé de calcul de Hückel s'est révélé être topologiquement plus précis que la méthode de Pariser-Parr-Pople et la méthode de Hatree-Fock non restreinte, alors que la situation de la précision en valeurs est exactement inverse.

On s'est souvent interrogé sur la valeur réelle de la méthode de calcul de Hückel. Du fait de son extrême simplicité, bon nombre de chercheurs gardent à son égard une certaine réserve et la qualifient de « méthode naïve » au point que les utilisateurs de cette méthode se sentent parfois mal rassurés. Ces dernières années cependant, de plus en plus d'auteurs se sont aperçus que, bien qu'empirique, cette méthode toute simple donne des résultats comparables à ceux obtenus par des méthodes dites élaborées. De toute façon, pour de très grosses molécules telles que celles qui intéressent les biologistes, l'avantage de sa simplicité compense largement l'inconvénient dû à la perte d'une partie de précision. Qu'en est-il exactement ? A notre connaissance, la précision relative du procédé de Hückel par rapport à d'autres techniques plus sophistiquées n'a jamais été méthodiquement comparée. Ceci est dû, pensons-nous, au fait que l'on ne connaît pas de méthodes classiques de comparaison. Si tel est effectivement le cas, nous nous permettons d'en proposer une. Elle est sans doute critiquable, mais elle vaut peut-être mieux qu'une simple conviction. Notre méthode de comparaison est inspirée par la définition du coefficient de corrélation

TABLEAU I

Potentiel d'ionisation

	EXP 1	EXP 2	HMO unités β	HMO eV	PPP
Benzène	9,26 (1)	9,21 (1)	1,00 (1)	10,43	9,22 (1)
Triphénylène	8,13 (2)	8,09 (4)	0,68 (2)	8,52	8,12 (3)
Naphtalène	8,12 (3)	8,10 (2,5)	0,62 (3)	8,12	8,30 (2)
Phénanthrène	8,02 (4)	8,10 (2,5)	0,61 (4)	8,04	8,10 (4)
3.4-benzphénanthrène	7,76 (5)	–	0,57 (5)	7,82	7,99 (5)
Chrysène	7,72 (6)	7,8 (6)	0,53 (6)	7,53	7,86 (6)
1.2-benzpyrène	7,60 (7)	7,56 (9)	0,50 (7)	–	7,76 (8)
Pyrène	7,58 (8)	7,55 (10)	0,45 (11)	7,11	7,71 (12)
1.2.7.8-dibenzanthracène	7,42 (9,5)	7,68 (8)	0,49 (8)	7,36	7,79 (7)
1.2.5.6-dibenzanthracène	7,42 (9,5)	7,80 (7)	0,47 (9)	7,25	7,72 (10,5)
1.2-benzanthracène	7,35 (11)	7,45 (11)	0,45 (10)	7,12	7,73 (9)
Anthracène	7,23 (12)	7,4 (12)	0,41 (12)	6,89	7,72 (10,5)
3.4-benzpyrène	7,15 (13)	7,19 (13)	0,37 (13)	–	7,49 (13)
Naphtacène	6,64 (14)	7,0 (14)	0,29 (14)	6,17	7,31 (14)

de rang de Spearman (Spearman's rank correlation coefficient), *r*, récemment introduite dans la science statistique et qui s'écrit (2) :

$$r = 1 - \frac{6\sum d_i^2}{(N-1)N(N+1)},$$

où d_i est la différence de rang de la i-ième paire de données à comparer et N le nombre de paires de données. On remarque dans cette formule que si l'on compare plusieurs fois le même nombre de paires de données, seul le terme $\sum d_i^2$ varie et l'on pourra alors prendre tout simplement ce terme comme mesure de précision topologique pour comparer plusieurs séries de résultats théoriques par rapport à une même série de résultats expérimentaux, étant bien entendu que la précision est d'autant plus grande que ce terme est petit.

Le tableau I ([3]) contient les valeurs du potentiel d'ionisation et leur rang entre parenthèses de 14 hydrocarbures aromatiques polycycliques obtenues par deux séries d'expériences (EXP 1 et EXP 2) et par la méthode de calcul de Hückel (HMO) et la méthode de Pariser-Parr-Pople (PPP).

Le tableau II ([3]) contient les valeurs de répartition de charge positive des cations en unités arbitraires et en rang de 15 positions sur 5 hydrocarbures de la même famille

TABLEAU II

Répartition de charges positives des cations

	Position	EXP	HMO	UHF
ANTHRACÈNE (9, 1, 2)	1.........	3,06 (8)	2,59 (6)	2,84 (6)
	2.........	1,38 (10)	1,30 (10)	0,76 (11)
	9.........	6,53 (1)	5,21 (1)	7,02 (1)
NAPHTACÈNE (1, 2, 5)	1.........	1,68 (9)	1,51 (9)	1,49 (9)
	2.........	1,02 (11)	0,89 (12)	0,43 (12)
	5.........	5,06 (3)	3,97 (2)	5,32 (2)
PÉRYLÈNE (3, 2, 1)	1.........	3,10 (7)	2,24 (8)	2,67 (7)
	2.........	0,46 (14)	0,35 (15)	—0,54 (15)
	3.........	4,10 (4)	2,92 (4)	3,94 (4)
BIPHÉNYLÈNE (1, 2)	1.........	0,21 (15)	0,73 (13)	0,14 (14)
	2.........	3,69 (5)	2,34 (7)	2,07 (8)
PENTACÈNE (1, 2, 6, 5)	1.........	0,98 (12)	0,95 (11)	1,10 (10)
	2.........	0,76 (13)	0,68 (14)	0,40 (13)
	5.........	3,56 (6)	2,86 (5)	3,79 (5)
	6.........	5,08 (2)	3,81 (3)	5,13 (3)

obtenues par l'expérience (EXP) et par la méthode de calcul de Hückel (HMO) et la méthode de Hatree-Fock non restreinte (UHF).

Le tableau III contient les résultats de comparaison deux à deux exprimés en $\sum d_i^2$ en rang et en valeurs (entre parenthèses) des différents modes d'obtention, expériences ou calculs, du potentiel d'ionisation des hydrocarbures figurant dans le tableau I.

TABLEAU III

Précision relative exprimée en $\sum d_i^2$ en rang et en valeurs (entre parenthèses) sur le potentiel d'ionisation

	EXP 1	EXP 2	HMO	PPP
EXP 1..........	0	23 (0,40)	12,5 (2,26)	32,5 (1,18)
EXP 2..........	23 (0,40)	0	16,5 (3,39)	28 (0,37)
HMO...........	12,5 (2,26)	16,5 (3,39)	0	10,5 (4,89)
PPP............	32,5 (1,18)	28 (0,37)	10,5 (4,89)	0

TABLEAU IV

Précision relative exprimée en $\sum d_i^2$ en rang et en valeurs (entre parenthèses) sur la répartition de charge positive des cations

	EXP	HMO	UHF
EXP....................	0	20 (9,56)	24 (5,17)
HMO..................	20 (9,56)	0	6 (10,81)
UHF...................	24 (5,17)	6 (10,81)	0

Le tableau IV contient les mêmes choses concernant la répartition de charge positive des cations d'hydrocarbures figurant dans le tableau II.

De l'examen de ces deux derniers tableaux, il ressort :

1° que les conclusions des trois comparaisons sont concordantes;

2° que conformément à l'attente générale, les méthodes élaborées donnent effectivement des meilleurs résultats en valeurs que la simple méthode de Hückel. Mais compte tenu des complications de calcul, les gains en précision ne sont que proportionnellement modestes;

3° que la situation en précision topologique est exactement inverse, c'est-à-dire que la méthode semi-empirique de Hückel donne des résultats topologiquement plus près de ceux obtenus par expériences que peuvent faire les méthodes infiniment plus sophistiquées;

4° qu'enfin, dans le cas du potentiel d'ionisation où il a été possible de comparer les séries de résultats expérimentaux entre eux et les deux séries de résultats calculés par deux méthodes entre eux, les éléments correspondants de la première comparaison sont, comme il se doit, très près en valeurs tandis que ceux de la seconde comparaison sont plus près topologiquement.

Sous réserve que ces conclusions soient confirmées par des données plus nombreuses et surtout sur d'autres critères que le potentiel d'ionisation et la répartition de charge,

on pourrait d'ores et déjà réfléchir sur la signification et le parti qu'on puisse tirer de ce phénomène qu'est la dissociation de précision en rang et en valeurs.

(*) Séance du 5 novembre 1973.

(1) Le contenu de cette Note représente une partie de notre communication faite au Premier Congrès international de la Chimie quantique, le 5 juillet 1973 à Menton.

(2) R. G. Davies, *Computer programming in quantitative biology*, Academic Press, Londres, New York, 1971.

(3) B. Pullman, A. Pullman, R. Umans et B. Maigret, in : *The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry*, I, Academic Press, New York, Lonrdes, 1969.

C. N. R. S.,
Parc des Marronniers,
91600 *Savigny-sur-Orge*.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude des formes décationisées des zéolithes de type* A. Note (*) de M. **Jean-François Tempère**, Mlle **Marie-France Guilleux** et Mme **Denise Delafosse**, présentée par M. Paul Laffitte.

Nous avons étudié par spectrographie infrarouge certaines formes décationisées des zéolithes A. On met en évidence les bandes d'absorption liées au départ du cation. On s'intéresse à la stabilité de ces formes en fonction des conditions adoptées lors de la calcination.

Des travaux récents montrent le regain d'intérêt que portent les chimistes [(1), (5), (6), (7)] et les cristallographes [(2), (3)], à l'étude de la synthèse et des propriétés des zéolithes de rapport Si/Al voisin de l'unité.

Nous nous sommes intéressés à l'étude des zéolithes A décationisées. Nous avons plus particulièrement étudié par spectrographie infrarouge, la nature de l'eau fixée à la surface de ces solides préparés soit sous vide, soit dans des conditions hydrolysantes.

1. Décationisation douce par lavage a l'eau. — L'influence des traitements de lavage à l'eau des zéolithes contenant du sodium, a été mise en évidence au cours d'une étude de l'activité catalytique de ces solides vis-à-vis de l'isomérisation du butène-1 en ses isomères (9). L'effet activant de ce traitement sur les zéolithes X et Y, a été attribué à l'apparition dans la structure de groupes OH actifs (bande autour de 3 600 cm^{-1}). Depuis, de nombreux auteurs ont signalé l'existence de décationisation en milieu aqueux (7) par échange du sodium par les protons de l'eau.

Le contact d'une zéolithe NaA avec l'eau se traduit par une évolution du pH de la solution, il passe de 6,8 à 10. Cette évolution correspond au passage des ions sodium dans la solution. Quand le lavage a été suffisamment prolongé, et si l'on prend soin d'adopter des conditions expérimentales optimales, on peut observer une bande d'absorption située à 3 720 cm^{-1} du spectre infrarouge. Par absorption d'ammoniac cette bande disparaît. Un traitement de régénération sous vide à une température supérieure à 200°C est nécessaire pour pouvoir l'observer de nouveau. Notons que le traitement « à l'eau » n'affecte pas la structure cristalline d'une part, et n'accroît pas l'activité catalytique de la zéolithe d'autre part.

2. Décationisation par l'intermédiaire des formes ammoniées NH_4A. — Nous avons étudié la calcination sous vide des zéolithes NH_4A obtenues par échange des formes sodiques NaA, mises en contact avec des solutions de chlorure d'ammonium 0,1 M. Après cinq échanges successifs, on obtient une zéolithe parfaitement cristallisée, de composition : $Na_{6,3}(NH_4)_{5,7}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}$. Les observations effectuées en spectrographie infrarouge sont résumées dans la figure 1. L'allure des spectres infrarouges obtenus pour ces échantillons varie au cours du traitement. On peut distinguer trois domaines de températures :

— entre 25 et 200°C, sous vide.

Les spectres montrent les bandes caractéristiques de l'ion NH_4^+, ainsi que les bandes de l'eau moléculaire;

— entre 220 et 350°C sous vide.

La zéolithe subit un remaniement important. Les bandes dues à l'ion NH_4^+ disparaissent, tandis que des bandes nouvelles attribuées à des groupes OH, sont observées. La bande la plus importante se situe à 3 620 cm^{-1}. Des épaulements sont visibles à 3 670 cm^{-1} et autour de 3 700-3 710 cm^{-1};

— températures supérieures à 350°C et sous vide.

La bande à 3 620 cm^{-1} a totalement disparu, l'épaulement à 3 670 cm^{-1} persiste et celui situé à 3 700 augmente légèrement. On remarque que les bandes de l'eau moléculaire résiduelle sont encore visibles dans ce domaine de températures.

Dans le domaine où elle est observable l'adsorption d'ammoniac fait disparaître la bande à 3 620 cm^{-1}. Un traitement thermique sous vide à 200°C est nécessaire pour la

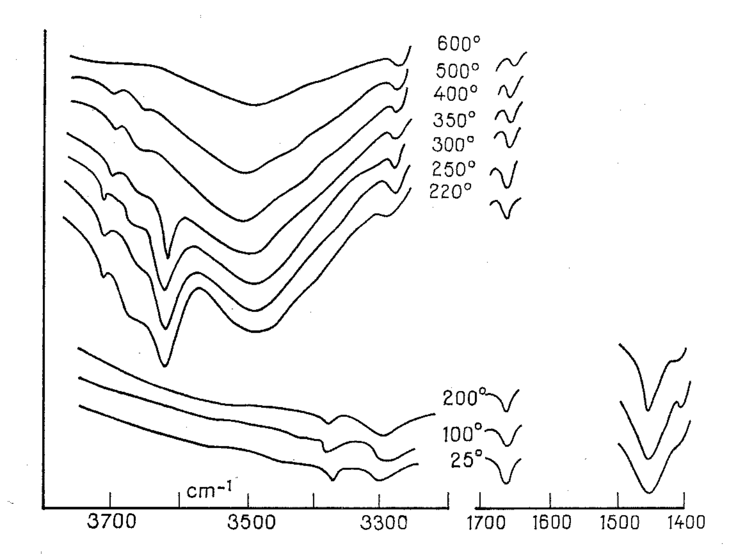


Fig. 1. — Traitement thermique sous vide de la zéolithe NH_4A.

régénérer. On note un déplacement de fréquence vers les valeurs élevées, tant que la désorption d'ammoniac est incomplète. Il faut porter l'échantillon à 280°C, pour retrouver la bande à sa fréquence initiale.

3. Étude de l'influence des prétraitements hydrolysants sur les zéolithes NH_4A. — Nous nous sommes intéressés à la préparation des zéolithes décationisées obtenues dans des conditions hydrolysantes. Plusieurs méthodes ont été utilisées : méthode de désorption thermique à pression et débit constants ([10]); méthode des chocs thermiques en lit épais de zéolithe, méthode préconisée par Kerr ([4]); désorption sous courant gazeux avec entraînement de vapeur d'eau.

La figure 2 donne les spectres infrarouges correspondant à ces solides ainsi traités. Tous ces spectres comportent deux bandes, à 3 710 et 3 740 cm^{-1}. Elles sont d'autant plus intenses que les échantillons ont été soumis à de plus fortes pressions de vapeur d'eau.

Par ailleurs, les spectres de diffraction des rayons X font apparaître dans tous les cas, un pourcentage important d'amorphisation du cristal. Contrairement à ce qui se passe pour les tamis moléculaires de la famille des faujasites ou des mordénites, les traitements hydrolysants ne s'accompagnent pas d'un accroissement de la stabilité thermique dans le cas des zéolithes de rapport voisin de 1.

Nous avons cherché à savoir si les ions Al^{3+} des tétraèdres étaient en mesure de migrer vers des positions de cations échangeables, dans les réseaux des échantillons ayant subi des traitements hydrolysants. Nous avons constaté que de tels échantillons laissés au contact avec des solutions de citrate de sodium trisodique ne cèdent que des traces d'aluminium à la solution. L'origine de cet aluminium n'est pas forcément due à la

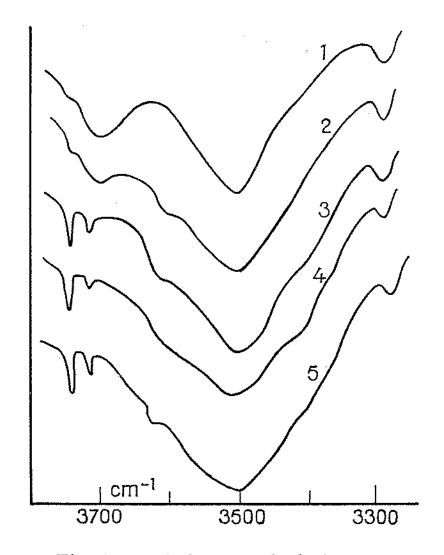


Fig. 2. — Traitements hydrolysants.

(1) NH_4A, 500°C S./V. (référence); (2) NH_4A; pression : 20 mm, 500°C; (3) NH_4A (choc thermique à 300°C); (4) NH_4A (choc thermique à 300°C en présence d'eau); (5) NH_4A sous courant gazeux N_2-H_2O à 300°C.

migration à partir des tétraèdres, mais se trouve vraisemblablement dans la destruction partielle du cristal. Remarquons aussi que les traitements hydrolysants ne font apparaître aucune bande infrarouge nouvelle en dehors de la bande à 3 740 cm^{-1}.

Les tentatives d'extraction d'aluminium par voie chimique, par exemple en utilisant l'acétylacétone ([8]), ne semblent pas donner de meilleurs résultats. Il semble donc, que la seule façon de pouvoir obtenir des zéolithes A à stabilité accrue consiste à synthétiser des formes enrichies en silicium. Mais il n'est pas certain que la simple augmentation du rapport Si/Al d'une zéolithe A s'accompagne d'un gain de stabilité, et nous n'avons pas observé un tel accroissement avec des zéolithes 4 ASi de rapport Si/Al égal à 1,22 ([3]). (L'échantillon de 4 ASi nous a été fourni par le laboratoire du Professeur Wey.)

(*) Séance du 29 octobre 1973.

(1) W. M. MEIER et J. B. UYTTERHOEVEN, *Molecular Sieves* (*Advances in Chemistry*, sér. 121, American Chemical Society, Washington, D. C., 1973).

(2) R. Y. YANIGA, A. A. AMARO et K. SEFF, *J. Phys. Chem.*, 77, 1973, p. 6.

(3) J. L. GUTH, P. COLLIN et R. WEY, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 93, 1970, p. 59.

(4) G. T. KERR, *J. Cata.*, 15, 1969, p. 200.

(5) G. H. KUHL, *J. Cata.*, 29, 1973, p. 270.

(6) G. H. KUHL, *Inorganic Chem.*, 10, n° 11, 1971, p. 2488.

(7) I. J. GAL, O. JANKOVICH, S. MALCIC, P. RADOVANOV et M. TODOROVICH, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 1971, p. 999.

(8) R. BEAUMONT, *Thèse*, Lyon, 1971.

(9) J. F. TEMPÈRE, J. KERMAREC et B. IMELIK, *Comptes rendus*, 269, série C, 1968, p. 77.

(10) J. ROUQUEROL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 31.

Université Paris VI,
E. R. 133,
Cinétique des Réactions superficielles,
Tour 55,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude de quelques composés du mercure dans la pyrrolidone-2*. Note de M. **Henri Montes** et Mme **Christiane Sinicki**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'oxydation du mercure en milieu non complexant dans la pyrrolidone-2 conduit au mélange des ions Hg_2^{2+} et Hg^{2+}. Les coefficients de solvatation de ces ions ont été évalués suivant l'hypothèse de Strehlow. En présence d'halogénures, la formation de complexes HgX_3^- et HgX_4^{2-} a été mise en évidence et les constantes correspondantes ont été déterminées.

Dans un précédent Mémoire [1], nous avions examiné les possibilités d'utilisation de la pyrrolidone-2 (PYRH) comme solvant en électrochimie et comparé les propriétés en solution, dans ce solvant et dans la N-méthylpyrrolidone (NMP) : à une électrode de mercure, la position des barrières anodiques de potentiel varie en fonction de la nature de l'électrolyte support utilisé vraisemblablement par suite de la formation de complexes entre les ions provenant de l'oxydation de l'électrode et les anions de l'électrolyte indifférent. La présente Note est consacrée à l'étude de ces composés du mercure. Tous les essais sont effectués à la température de 30°C.

En milieu non complexant (ClO_4^-, PF_6^-) le domaine anodique est limité par l'oxydation du mercure. Le tracé des voltampérogrammes caractéristiques des solutions de nitrate mercureux et mercurique montre que les systèmes Hg/Hg (I) et Hg/Hg (II) sont rapides et que leurs potentiels d'équilibre sont voisins. Comme dans le diméthylformamide [2] et la N-méthylpyrrolidone [3], il existe un équilibre de dismutation entre le mercure et ses ions :

$$Hg_2^{2+} \rightleftarrows Hg^{2+} + Hg.$$

L'électrode de mercure s'oxyde donc en donnant un mélange d'ions mercureux et mercuriques. Le rendement de l'électrolyse est de 94 %. Un dosage effectué selon la méthode mise au point par Nguyen Van Kiet [2] montre que la solution obtenue contient 16,5 % de mercure (I) et 77,5 % de mercure (II) ce qui conduit à la valeur $K = 4,6 \pm 1$ de la constante correspondante. Les mesures de cette constante et de la f. é. m. de la pile $Hg/Hg_2^{2+} + Hg^{2+}$ permettent d'atteindre les potentiels normaux des couples du mercure :

$$E_{01}\, Hg/Hg_2^{2+} = 0{,}035 \text{ V} \quad \text{et} \quad E_{02}\, Hg/Hg^{2+} = 0{,}015 \text{ V}.$$

Nous en déduisons la valeur des coefficients de solvatation des ions mercureux et mercuriques, estimés d'après l'hypothèse de Strehlow. L'eau a été choisie comme solvant de référence :

$$\log \gamma_{Hg_2^{2+}}^{PYRH\,(E)} = -11{,}8 \quad \text{et} \quad \log \gamma_{Hg^{2+}}^{PYRH\,(E)} = -14{,}4.$$

Nous constatons que dans la pyrrolidone-2, les coefficients de solvatation de ces ions sont voisins de ceux obtenus dans la N-méthylpyrrolidone [$\log \gamma_{Hg_2^{2+}}^{NMP\,(E)} = -12{,}5$; $\log \gamma_{Hg^{2+}}^{NMP\,(E)} = -14{,}7$ [4]].

En présence d'halogénure 5.10^{-3} M en milieu perchlorate de tétraéthylammonium 0,1 M, les courbes polarographiques relatives à l'oydation du mercure présentent deux vagues anodiques successives. Pour déterminer la nature de ces vagues, nous avons étudié la variation de la hauteur de leur palier de diffusion en fonction de trois variables : la hauteur de la colonne de mercure, la température de la solution, la concentration de l'halogénure. D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que seule la première vague correspondant aux potentiels les plus négatifs est une vague de diffusion. La deuxième vague possède des caractéristiques intermédiaires entre une vague de diffusion et une vague cinétique. L'exploitation de la première vague a été effectuée selon la méthode de Kolthoff et Miller ([5]) pour les faibles concentrations en halogénures et selon la méthode de Nyman Roe et Masson ([6]) pour les fortes concentrations en X^- : on obtient ainsi la formule et la constante du complexe $HgX_n^{(n-2)}$.

La formation des complexes a été également suivie par potentiométrie au cours du dosage des halogénures en concentration 5.10^{-3} M par une solution de nitrate mercurique. Nous avons utilisé une électrode indicatrice de platine préalablement plongée dans le mercure pendant 48 h.

Les vagues polarographiques tracées pour de faibles concentrations en halogénures, comme les courbes potentiométriques de dosage, ne mettent en évidence que la formation de complexes tricoordinnés HgX_3^-. Les constantes de ces complexes ont été calculées à partir des résultats potentiométriques (tableau).

TABLEAU

	$HgCl_3^-$	$HgCl_4^{2-}$	$HgBr_3^-$	$HgBr_4^{2-}$	HgI_3^-	HgI_4^{2-}
pK_c (PYRH)...........	21,6	25	24,8	27,1	25	30
pK_c (NMP) ([3]).........	–	37,1	–	37,5	–	37,6

L'analyse des faisceaux voltampérométriques relatifs à des solutions concentrées d'halogénures effectuée pour des intensités variant de 0,2 à 1 µA donne des valeurs de *n* comprises entre 3,9 et 3,3. Aux faibles valeurs d'intensité, il se forme donc à l'électrode des complexes tétracoordinés HgX_4^{2-} dont les constantes diffèrent peu de celles des complexes HgX_3^- (tableau).

Nous avons comparé ces résultats à ceux obtenus dans le N-méthylpyrrolidone. L'étude polarographique effectuée dans la NMP ([3]) n'a mis en évidence que les complexes tétracoordinés. Les essais potentiométriques que nous avons effectués dans ce solvant conduisent à des valeurs dispersées de *n* comprises entre 3 et 4. Il est donc probable que les deux complexes se forment au cours du dosage.

Si l'on compare les complexes tétracoordinés dans les deux solvants organiques, on constate que leur stabilité est moins élevée dans la pyrrolidone-2 que dans la N-méthylpyrrolidone (tableau). Ce phénomène est en accord avec la variation des possibilités de liaison des ions Hg^{2+}, X^- et HgX_4^{2-} avec les molécules de solvant. Les cations Hg^{2+} sont solvatés de la même manière par les deux amides qui possèdent les mêmes doublets libres sur les atomes d'oxygène et d'azote. Les anions complexes HgX_4^{2-} étant de gros ions sont peu sensibles au changement de solvant : leurs coefficients de solvatation restent faibles. Par contre, M. Porteix [([4]), ([7])] a mis en évidence une variation importante de la solvatation des petits anions Cl^-, Br^-, I^- lorsqu'on passe de la NMP à la PYRH : les

halogénures sont en effet plus solvatés par la pyrrolidone-2 solvant protique susceptible de former des liaisons hydrogène que par la N-méthylpyrrolidone solvant aprotique. C'est donc finalement ce dernier phénomène qui est à l'origine des variations de stabilité des complexes HgX_4^{2-} étudiés.

(*) Séance du 29 octobre 1973.

(1) C. Sinicki et M. Porteix, *J. Electroanal. Chem.*, 34, 1972, p. 439.
(2) Nguyen Van Kiet et M. Bréant, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1042.
(3) M. Bréant et C. Buisson, *J. Electroanal. Chem.*, 24, 1970, p. 145.
(4) M. Bréant, C. Buisson, M. Porteix, J. L. Sue et J. P. Terrat, *J. Electroanal. Chem.*, 24, 1970, p. 409.
(5) I. M. Kolthoff et C. S. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1405.
(6) C. J. Nyman, D. K. Roe et D. B. Masson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4191.
(7) M. Bréant et M. Porteix, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1069.

Équipe de Recherche C. N. R. S. n° 100 :
Chr. S. :
Laboratoire de Chimie industrielle et analytique 401,
Institut national des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne;*
H. M. : *Centre de Chimie analytique*
de l'Université de Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69100 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques nouvelles perovskites de l'europium* Eu^{II}. Note (*) de MM. **Hubert Parant, Jean-Claude Bernier** et **Paul Poix**, présentée par M. Georges Chaudron.

Quatre nouvelles perovskites de formules Eu_2TaCrO_6, Eu_2TaAlO_6, $Eu_3Ta_2MgO_9$ et $Eu_3Ta_2MnO_9$ ont été préparées, leur structure et leurs propriétés magnétiques sont données.

L'examen des données bibliographiques sur les oxydes mixtes à structure perovskite montre qu'il n'existe que peu de composés de cette espèce comportant l'europium bivalent. Cette observation peut surprendre si on sait que le facteur dimensionnel de l'europium est très voisin de celui du strontium ([1]), elle se comprend si on connait le caractère très réducteur de l'oxyde EuO. Nous nous sommes proposés de préparer diverses perovskites de formules $Eu_2(BB')O_6$ ou $Eu_3(B_2B')O_9$ en nous laissant guider pour le choix des cations B, B', par les deux critères suivants :

— facteur dimensionnel compatible avec l'existence d'une structure perovskite ([1]);
— faible tendance de ces cations à être réduits.

C'est finalement nos essais et résultats sur la famille $Eu_2(BB')O_6$ avec $B = Ta^V$ et $B' = Cr^{III}$ ou Al^{III} et la famille $Eu_3(B_2B')O_9$ avec $B = Ta^V$ et $B' = Mg^{2+}$ ou Mn^{2+} qui feront l'objet de cette Note.

Tous ces composés ont été préparés par recuits à l'état solide à partir des oxydes élémentaires ou métaux, dans des états de pureté garantis et de granulométrie la plus fine possible suivant les formules suivantes :

$$(1)\quad 2Eu_2O_3+Ta_2O_5+1/3(1-2x)Cr_2O_3+4/3(1+x)Cr \rightarrow Eu_2TaCrO_6 \quad (x = 0{,}03),$$

$$(2)\quad Ta_2O_5+Al_2O_3+4/3(1-x)Eu_2O_3+4/3(1+2x)Eu \rightarrow 2Eu_2(TaAl)O_6 \quad (x \neq 0{,}05),$$

$$(3)\quad Ta_2O_5+MgO+(1-x)Eu_2O_3+(1+2x)Eu \rightarrow Eu_3(MgTa_2)O_9 \quad (x \neq 0{,}05),$$

$$(4)\quad 3Ta_2O_5+8/3(1-x)Eu_2O_3+11/3(1+2x)Eu+Mn_3O_4 \rightarrow 3Eu_3(MnTa_2)O_9 \quad (x \neq 0{,}05).$$

Dans tous les cas un excès soit métallique en chrome, soit en europium, est nécessaire afin d'augmenter le caractère réducteur des mélanges et de compenser des oxydations parasites qui peuvent être dues aux gaz inclus dans les poudres. La réaction (1) est complète après un recuit de 24 h à 800°C et deux recuits de 6 jours à 1 050°C en ampoules de silice scellées sous vide. Les réactions (2), (3) et (4) se font en coffrets d'alumines à 1 300°C après deux recuits de 24 et 48 h sous atmosphère d'hélium purifié. Les mesures radiocristallographiques et magnétiques ont été réalisées sur des phases pures bien cristallisées ne présentant que les phases perovskites à l'analyse aux rayons X.

Tous ces composés cristallisent dans le système cubique. L'étude des intensités de raies menée en adoptant le groupe d'espace P m 3 m, conduit à des facteurs de confiance de 0,03 sur les intensités de raies, ces résultats ne laissent donc subsister aucun doute sur le groupe d'espace adopté.

Le tableau I résume l'essentiel des résultats structuraux :

TABLEAU I

Composé.......	Eu_2TaCrO_6	Eu_2TaAlO_6	$Eu_3MgTa_2O_9$	$Eu_3MnTa_2O_9$
Paramètre a (Å).........	3,945	3,897	3,993	4,024
Groupe d'espace........	P m 3 m	P m 3 m	P m 3 m	P m 3 m
R (Intensités)...........	0,025	0,035	0,025	0,035
a calcule................	3,952	3,916	3,990	4,022
$t = \theta/$.................	0,98	1	0,96	0,94

Les paramètres calculés par la méthode de Poix [1] en utilisant la relation

$$1{,}207\,a = \theta+\beta, \quad \text{où} \quad \theta = [\mathrm{Eu}-\mathrm{O}]_{12} = 2{,}770\,\text{Å} \quad \text{et} \quad \beta = [\mathrm{B}-\mathrm{O}]_6,$$

valeur pondérée des distances cations-anions en coordination octaédrique, sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

En ce qui concerne les valeurs du paramètre t, encore appelé « facteur de tolérance », elles restent toutes légèrement inférieures à 1, ce qui est en accord avec le fait que toutes les mailles sont cubiques, sauf peut-être en ce qui concerne l'oxyde Eu_2 $TaAlO_6$ où $t \# 1$, qui indique que cette maille doit pouvoir basculer très facilement vers les formes quadratiques ou hexagonales. Il est d'autre part assez saisissant de comparer la similitude structurale et paramétrique entre ces composés et les pérovskites analogues connues, comportant le strontium [[2], [3]], qui montre l'analogie dimensionnelle étroite entre Sr^{2+} et Eu^{2+}.

Les mesures magnétiques ont été réalisées par la méthode de Faraday aux températures supérieures à 20°C et sur magnétomètre vibrant aux basses températures. Tous ces oxydes sont paramagnétiques variables, aux basses températures des propriétés ferro ou ferrimagnétiques commencent à apparaître. Le tableau II résume les caractéristiques paramagnétiques des oxydes.

TABLEAU II

Composé.....	Eu_2TaCrO_6	Eu_2TaAlO_6	Eu_3 $(MgTa_2)$ O_6	Eu_3 $(MnTa_2)$ O_9
Loi de Curie-Weiss.	$\frac{1}{\chi} = \frac{T+22}{16,6}$	$\frac{1}{\chi} = \frac{T-3}{14,9}$	$\frac{T-2}{22,2}$	$\frac{T+20}{24,2}$
Constante de Curie.	16,6	14,9	22,2	24,2
C par Eu.........	7,35	7,45	7,40	6,70
θ extrapolé (K)....	— 22	+ 3	+ 2	— 20

Aux basses températures, les droites de Curie-Weiss s'incurvent vers l'axe des χ^{-1} pour Eu_2TaAlO_6 et $Eu_3MgTa_2O_6$, vers l'axe des températures pour Eu_2TaCrO_6 et $Eu_3MnTa_2O_9$, ce qui permet de former l'hypothèse que les deux premiers composés sont ferromagnétiques alors que les deux seconds sont ferrimagnétiques. Ces hypothèses

sont confirmées par l'apparition d'une aimantation spontanée aux très basses températures. Les températures de Curie ou de Néel ont été mesurées par la méthode de Weiss et Forrer, nous avons d'autre part mesuré l'aimantation jusqu'à 4 K. Le tableau III groupe les valeurs des températures d'ordre et des moments magnétiques, extrapolés au zéro absolu et à champ infini.

TABLEAU III

Composé	$Eu_3Ta_2MgO_9$	Eu_2TaAlO_6	Eu_2TaCrO_6	$Eu_3Ta_2MnO_9$
T_C (K)	10 ± 3	10 ± 3	19 ± 3	19 ± 3
σ_0 (μ_B)	12,9	14	10,3	12,2

Ces résultats magnétiques conduisent à une constante de Curie pour Eu^{2+} dont la valeur est proche de $C_{Eu^{2+}} = 7,4$, légèrement inférieure à la valeur théorique [(7), (9)] en prenant comme état fondamental l'état $^8S_{7/2}$. Comme les mesures optiques (4) permettent d'exclure la présence de Eu^{3+}, il faut penser que l'état S n'est pas pur. D'autre part, les mesures des moments magnétiques aux basses températures permettent en ce qui concerne les deux perovskites $Eu_2TaB'O_6$ d'affecter un moment proche de 7 μ_B à Eu^{2+}, mais nettement inférieur à cette valeur en ce qui concerne les deux composés $Eu_3Ta_2B'O_9$.

En conclusion, cette étude a mis en évidence quatre composés nouveaux de l'europium divalent appartenant au type perovskite, dont les propriétés ferro ou ferrimagnétiques de basses températures sont tout à fait intéressantes.

(*) Séance du 29 octobre 1973.

(1) P. Poix, *Bull. Soc. franç. Céram.*, n° 72, 1966, p. 3-13.

(2) F. S. Galasso, *Structure, properties and preparation of perovskites Type compounds*, vol. 5, Pergamon Press.

(3) V. S. Filipev et E. G. Fesenko, *Sov. Phys. Crist.*, 10, n° 5, 1966.

(4) B. Blanzat, Communication privée.

E. R. 83 *du C. N. R. S.*,
Laboratoire de Chimie minérale,
Bât. 420,
Faculté des Sciences,
91400 *Orsay*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'oxyde d'azote (IV) et du chlorure de nitrosyle sur le carbonate de calcium.* Note (*) de MM. **Denis Bourgeois, Pierre Zecchini** et **Claude Devin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'oxyde d'azote (IV) et du chlorure de nitrosyle sur le carbonate de calcium a été étudiée à différentes températures, avec des échantillons de carbonate de calcium dont la teneur en eau est variable. Cette étude a été faite dans le but de préparer la mise au point d'une méthode permettant l'analyse de mélanges gazeux contenant en particulier du chlorure de nitrosyle et de l'oxyde d'azote (IV).

Plusieurs auteurs [(1), (2), (3)] se sont attachés à étudier l'action de l'oxyde d'azote (IV) et du chlorure de nitrosyle sur différents carbonates. Notre étude a porté sur les réactions entre le carbonate de calcium et ces gaz, réactions pour lesquelles nous avons déterminé les meilleures conditions opératoires.

A. ACTION DE L'OXYDE D'AZOTE (IV) SUR LE CARBONATE DE CALCIUM. — D'après Lugrin (1), le carbonate de calcium réagit sur l'oxyde d'azote (IV) suivant :

$$CaCO_3+3\,NO_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2+NO+CO_2.$$

L'auteur indique que la réaction est accélérée par élévation de la température.

Selon Pascal (4), la présence d'eau paraît faciliter la réaction.

Nous avons repris l'étude de l'action de l'oxyde d'azote (IV) sur le carbonate de calcium en faisant varier la température et la teneur en eau du solide, déterminée pour chaque essai par la méthode de Karl Fischer.

Les expériences sont réalisées en tubes scellés, au préalable vidés d'air, et portent sur des masses connues de carbonate de calcium et d'oxyde d'azote (IV).

La masse de carbonate de calcium utilisée a été dans chaque cas supérieure à celle indiquée par la stœchiométrie de la réaction attendue, ceci afin de faciliter le contrôle de la fin de la réaction. [Les gaz se trouvant à l'intérieur du tube étant incolores car il ne reste plus d'oxyde d'azote (IV)].

RÉSULTATS. — Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau I.

TABLEAU I

% H_2O dans $CaCO_3$	Température t (°C)	Temps de séjour à la température t	Résultats de la réaction
0............	Ambiante	30 jours	Non terminée
	180	13 »	» »
	200	8 » 1/2	Terminée
0,08..........	48	3 »	»
	130	18 h	»
	170	3 h	»
	200	18 h	»
0,27..........	130	20 jours	Non terminée
	170	18 h	» »
	180	13 jours	» »
	200	13 »	» »

L'analyse des gaz obtenus a été faite par chromatographie en phase gazeuse. Elle conduit à un rapport moles CO_2/moles NO très voisin de 1.

Aucun autre composé gazeux n'a été mis en évidence.

Le nitrate de calcium est le seul composé solide provenant de la réaction.

Le schéma réactionnel

$$CaCO_3 + 3\,NO_2 \quad \rightarrow \quad Ca(NO_3)_2 + NO + CO_2$$

est confirmé.

Les données du tableau I permettent de déterminer les conditions optimales pour cette réaction soit :

Température : 170°C;

H_2O : 0,08 %.

B. Action du chlorure de nitrosyle sur le carbonate de calcium. — Le mode opératoire est le même que précédemment. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.

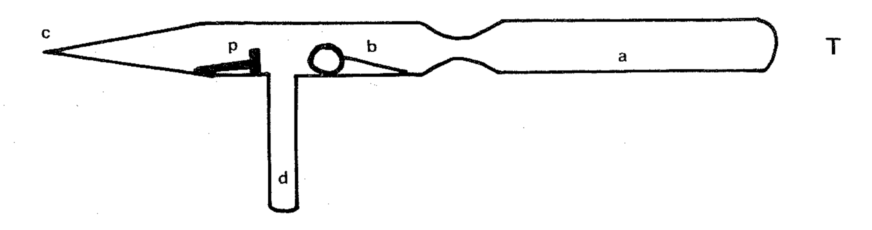
Tableau II

% H_2O dans $CaCO_3$	Température t (°C)	Temps de séjour à la température t	Résultats de la réaction
0	130	3 jours	Terminée
	170	3 h	Non terminée
0,08	100	3 h	» »
	150	3 jours	» »
	170	24 h	Terminée
0,27	130	3 jours	Non terminée
	170	3 »	» »

Dans la phase solide seuls $Ca(NO_3)_2$ et $CaCl_2$ se forment. Le rapport moles $Ca(NO_3)_2$/moles $CaCl_2$ est égal à 1/3.

Une fois la réaction terminée, l'analyse des gaz conduit à un rapport moles CO_2/moles NO voisin de 1.

Aucun autre composé gazeux n'a été mis en évidence. Cependant la formation d'oxyde d'azote (IV) comme composé intermédiaire a été démontrée à l'aide de l'appareil représenté sur la figure.



(*a*) contient du carbonate de calcium, (*b*) du chlorure de nitrosyle. Le tube T est scellé sous vide en (*c*), et l'ampoule (*b*) est brisée à l'aide d'un percuteur (*p*). La partie du tube contenant le carbonate de calcium est chauffée à 150°C.

Au bout de 3 jours, la tubulure latérale (*d*) est refroidie à −50°C. Il s'y condense un liquide vert, dont la coloration est due à la présence d'oxyde d'azote (III).

Les schémas réactionnels suivants peuvent être retenus :

$$3\,CaCO_3 + 6\,NOCl \rightarrow 3\,NO_2 + 3\,NO + 3\,CO_2 + 3\,CaCl_2$$

$$CaCO_3 + 3\,NO_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + NO + CO_2$$

$$4\,CaCO_3 + 6\,NOCl \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 4\,NO + 4\,CO_2 + 3\,CaCl_2$$

L'action du chlorure de nitrosyle sur le carbonate de calcium est plus lente que celle de l'oxyde d'azote (IV).

Dans le cas de l'oxyde d'azote (IV) comme dans celui du chlorure de nitrosyle, les conditions les plus favorables semblent être :

Température : 170°C;
H_2O : 0,08 %.

L'étude entreprise permet de montrer qu'en présence d'un excès de carbonate de calcium à 0,08 % d'eau et à 170°C, l'oxyde d'azote (IV) et le chlorure de nitrosyle réagissent quantitativement.

Les gaz provenant des diverses réactions [oxyde d'azote (II) et oxyde de carbone (IV)] permettent une analyse chromatographique indirecte de mélanges initiaux de chlorure de nitrosyle et d'oxyde d'azote (IV).

Les proportions d'oxyde d'azote (IV) et de chlorure de nitrosyle pourront être déterminées après un dosage potentiométrique de chlorure dans la phase solide (5).

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) J. P. LUGRIN, *Thèse*, Genève, 1928.
(2) R. PERROT, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 277.
(3) J. P. DUMOULARD et R. PERROT, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1417.
(4) PASCAL, *Traité de Chimie minérale*, X, éd. 1956, p. 386.
(5) P. ZECCHINI et C. DEVIN (sous presse).

Laboratoire de Chimie générale 1er Cycle,
Faculté des Sciences et des Techniques,
La Bouloie,
25030 *Besançon-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de fluorosulfates d'aryle.* Note (*) de MM. **Mir Hedayatullah**, **Alain Guy** et **Léon Denivelle**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous décrivons deux nouvelles méthodes d'obtention des fluorosulfates d'aryle : A. Action du fluorure de sulfuryle sur les phénates de sodium en milieu de diméthylformamide-éther à — 60°. B. Action du fluorure de potassium sur les chlorosulfates d'aryle en milieu acétique homogène à 80°.

Les premiers fluorosulfates d'aryle ont été obtenus par W. Lange et E. Muller (2) puis par W, Renoll (3) par décomposition thermique vers 100°, de fluorosulfates d'aryldiazoniums secs.

$$\mathrm{Ar-\overset{\oplus}{N}\equiv N,\ FSO_3^{\ominus}} \xrightarrow{\Delta} \mathrm{Ar-O-SO_2-F+N_2}.$$

Plus récemment, R. Cramer et D. D. Coffman (4) ont signalé l'obtention d'esters fluorosulfuriques d'aryle par action du fluorochlorure de sulfuryle sur les phénols en présence de pyridine vers 0° :

$$\mathrm{Ar-OH+SO_2FCl+C_5H_5N} \xrightarrow{0^\circ} \mathrm{Ar-O-SO_2F+C_5H_5\overset{\oplus}{N}H\overset{\ominus}{Cl}}.$$

Enfin, T. E. Stevens (5) a noté que l'action de l'acide fluorosulfurique sur les composés azoxyaromatiques conduit, entre autres, à la formation de fluorosulfates d'aryle de la série azoïque avec de faibles rendements :

$$\mathrm{C_6H_5-\underset{\downarrow\atop O}{N}=N-C_6H_5} \xrightarrow{\mathrm{HSO_3F}} \mathrm{C_6H_5-N=N-C_6H_4-O-SO_2F}$$

Il nous a paru intéressant d'examiner dans un premier temps, la possibilité d'accéder aux fluorosulfates par action de fluorure de sulfuryle, en milieu d'éther à — 60°, sur les phénols en présence de pyridine, comme on accède aux chlorosulfates avec le chlorure de sulfuryle [(6), (7)].

En fait, nous avons observé que, dans ces conditions opératoires, on n'aboutit pas aux produits cherchés.

Nous avons alors mis à profit l'augmentation de la réactivité des phénates alcalins dans les solvants dipolaires aprotiques, grâce à la solvatation spécifique du cation, pour effectuer l'attaque nucléophile du fluorure de sulfuryle (méthode A). Il nous est apparu qu'effectivement dans un tel milieu, les phénates de sodium à — 60°, en présence de fluorure de sulfuryle conduisent aux fluorosulfates attendus. Cette réaction qui a été appliquée avec succès à de nombreux mono- et diphénates de sodium diversement substitués, s'effectue en solution ou en suspension dans un mélange de diméthylformamide et d'éther (ce dernier servant à abaisser le point de congélation du DMF) dans lequel on introduit le fluorure de sulfuryle en léger excès. Après un temps de contact de 3 h, la masse réactionnelle est versée dans de l'eau glacée, puis le produit brut est distillé ou recristallisé dans un solvant approprié :

$$\mathrm{Ar-ONa+SO_2F_2} \xrightarrow[-60^\circ]{\mathrm{DMF/ether}} \mathrm{Ar-O-SO_2-F+NaF}\quad \text{(méthode A)}.$$

Nous avons noté que la pyrocatéchine traitée dans ces conditions, conduit au sulfate interne d'orthophénylène avec un rendement de 34 %, sans qu'on puisse saisir le difluorosulfate correspondant :

Dans le cas des phénols faiblement nucléophiles tels que le pentachlorophénol ou la tétrachlorohydroquinone, on note qu'il ne se forme pas de fluorosulfates, même en opérant vers 80°.

Dans un deuxième temps, nous avons voulu atteindre ces mêmes fluorosulfates par une autre voie, à savoir l'action du fluorure de potassium en solution dans l'acide acétique anhydre sur les mono et dichlorosulfates d'aryle vers 80° (méthode B). Rappelons que l'un d'entre nous [9] obtint le fluorosulfate de phényle avec des rendements de 55 %, en faisant réagir le fluorure de potassium sur le chlorosulfate de phényle en milieu hétérogène aqueux vers 100°.

TABLEAU

$Ar-(O-SO_2-F)_n$ Ar=		Rdt % Méthode A	Rdt % Méthode B	
Phényle	(n = 1)......	90	85	$É_{18}$ 72°; n_D^{25} 1,463 litt. (4) : $É_{12}$ 63°
Méthyl-4 phényle	(n = 1)......	90	79	$É_{0,05}$ 44°; n_D^{22} 1,496 litt. (4) : $É_{12}$ 40°
Chloro-4 phényle	(n = 1)......	92	64	$É_{0,05}$ 55°; n_D^{22} 1,495 litt. (2) : $É_{753}$ 208-211°
Nitro-4 phényle	(n = 1)......	70	26	$É_{0,05}$ 100°; n_D^{22} 1,515
Phényl-4 phényle	(n = 1)......	88	100	F 89° (hexane)
Phénylazo-4 phényle	(n = 1)......	58	49	F 98° (éthanol)
Pentabromophényle	(n = 1)......	50	–	F 115° (hexane)
Triphényl-2.4.6 phényle	(n = 1)......	47	–	F 119° (acide acétique-eau)
Phénylène-1.4	(n = 2)......	56	13	F 95° (hexane)
Diméthyl-2.5 phénylène-1.4	(n = 2)......	55	–	F 72° (hexane)
Biphénylylène-4.4′	(n = 2)......	50	–	F 95° (éthanol-eau) litt. (2) : F 94°,8
p, p'-bis-(phénylène)-2.2 propane	(n = 2)......	75	–	F 50° (chromatographie sur colonne d'alumine, éluant = éther)

Il nous est apparu qu'en milieu acétique homogène, en utilisant un excès de fluorure de potassium, après un temps de contact d'environ 40 h, on transforme effectivement les chlorosulfates d'aryle en fluorosulfates correspondants avec des rendements relativement bons mais qui, dans l'ensemble, restent inférieurs à ceux obtenus par la méthode A :

$$Ar-O-SO_2-Cl+KF \xrightarrow[80^\circ]{CH_3COOH} Ar-O-SO_2-F+KCl \quad \text{(méthode B)}.$$

Quant aux dichlorosulfates de diméthyl-2.5 paraphénylène, d'orthophénylène et de *p*, *p'*-diphénylène diméthylméthane, traités dans les mêmes conditions opératoires, les deux premiers se décomposent et le dernier reste inaltéré.

Les rendements d'obtention des fluorosulfates préparés par les méthodes A et B ainsi que leurs constantes physiques sont consignés dans le tableau.

Par ailleurs, les analyses élémentaires et les spectres infrarouges de ces composés sont en accord avec la structure qui leur est assignée.

(*) Séance du 5 novembre 1973.

(1) Partie IV; partie III : *voir* référence (8).
(2) W. Lange et E. Muller, *Chem. Ber.*, 63, 1930, p. 2653.
(3) R. W. Renoll, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1489.
(4) R. Cramer et D. D. Coffman, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4164.
(5) T. E. Stevens, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2667.
(6) M. Hedayatullah, J. C. Lévêque et L. Denivelle, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1444.
(7) M. Hedayatullah, J. C. Lévêque et L. Denivelle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3808.
(8) M. Hedayatullah, J. C. Lévêque et L. Denivelle, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1937.
(9) L. Denivelle, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1937.

Laboratoire de Chimie textile et tinctoriale,
Conservatoire National
des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin,*
75003 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques réactions de dérivés cyanés en série hétérocyclique.*
Note (*) de MM. **Pierre Dubus, Bernard Decroix, Jean Morel** et **Claude Paulmier,** présentée par M. Georges Champetier.

Nous décrivons les synthèses de triazoles et de tétrazines substituées par des hétérocycles à cinq chaînons.

L'action de l'hydrazine hydratée sur les cyano-2 thiophène et sélénophène conduit uniquement au di[thiényl-2]-2.5 amino-1 triazol-1.3.4 ou à son homologue sélénophénique; par contre les cyano-3 thiophène et sélénophène traités dans les mêmes conditions conduisent à un mélange de di[thiényl-3]-2.5 amino-1 triazol-1.3.4 et de di[thiényl-3]-3.6 dihydro-1.2 tétrazine ou à leurs homologues sélénophéniques.

Les dihydrotétrazines sont très facilement oxydées par le mélange acide acétique-nitrite de sodium; cette réaction s'effectue avec d'excellents rendements et donne les composés **4** (X = S, Se).

Les dihydrotétrazines peuvent également s'isomériser sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré et chaud pour donner les di[thiényl-3]-2.5 amino-1 triazol-1.3.5 **1** *c* et son homologue de la série du sélénophène **1** *d*.

X = S ou Se.
Y = thiényl-2 (**1** *a*, **2** *a*); thiényl-3 (**1** *c*, **2** *c*); séléniényl-2 (**1** *b*, **2** *b*); séléniényl-3 (**1** *d*, **2** *d*).

Le traitement de **1** (*a*, *b*, *c*, *d*) par le mélange acide acétique-nitrite de sodium conduit aux composés **2** (*a*, *b*, *c*, *d*) qui peuvent également être préparés selon un technique utilisée en série pyridinique ([1]) par chauffage d'un mélange en proportion équimoléculaire de thioamides ([2]) et d'hydrazide du thiophène et du sélénophène :

divers composés où R et R′ sont des radicaux; thiényl, furyl, séléniényl ont pu ainsi être synthétisés. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

R.......	T_2	T_2	T_2	T_2	T_3	F_2	S_3	F_2
R′.......	T_2	F_2	S_2	T_3	T_3	T_3	T_2	T_2

T_2 = thiényl-2; T_3 = thiényl-3; F_2 = furyl-2; F_3 = furyl-3; S_2 = séléniényl-2; S_3 = séléniényl-3.

Les hydrazides en 2 et 3 du thiophène et du sélénophène sont préparés par action de l'hydrazine sur les esters correspondants.

Nous avons essayé d'étendre cette étude aux cyano carboxaldéhydes que nous avons synthétisés de deux manières différentes :

A. Le diéthoxyméthyl-2 formyl-3 sélénophène (3) traité par le chlorhydrate d'hydroxylamine conduit, après déshydratation, par PCl_5 du composé obtenu, au cyano-3 sélénophène carboxaldéhyde-2. Les différents produits synthétisés par cette méthode sont rassemblés dans le tableau II.

CHO / CH(OEt)₂ sélénophène —NH_2OH, HCl→ CH=N–OH / CH(OEt)₂ sélénophène —1-PCl_5, 2-H_2O→ CN / CHO sélénophène

TABLEAU II

X = S ou Se

Position des substituants dans le composé de départ			Type de réaction	Position des groupements —C≡N et —CHO dans le produit final	
CH (OEt)₂	CHO	Br		CHO	CN
2	3	–	A	2	3
3	2	–	A	3	2
3	4	–	A	3	4
2	5	–	A	2	5
2	4	–	A	2	4
4	2	–	A	4	2
2	–	5	B	2	5
2	–	4	B	2	4
4	–	2	B	4	2
3	–	4	B	3	4
2	–	3	B	2	3

B. Le bromo-3 diéthoxyméthyl-2 sélénophène soumis à l'action du cyanure cuivreux dans la quinoléïne, suivi d'une hydrolyse acide conduit au cyano-3 sélénophène carboxal-

déhyde-2. Les composés thiophéniques et sélénophéniques préparés de cette façon sont rassemblés dans le tableau précédent.

$$\text{bromo-3 sélénophène-2 }CH(OEt)_2 \xrightarrow[2-\ H_3O^+]{1-\ CuCN} \text{cyano-3 sélénophène-2 }CHO$$

Notons que les composés disubstitués en -2.3 [5] et en -2.5 [4] de la série thiophénique ont fait l'objet de publications récentes.

A partir des cyano-4 thiophène carboxaldéhyde-2 ou -3, si l'on opère en présence de méthanol comme solvant, la réaction de l'hydrazine donne l'hydrazone résultant d'une attaque normale de l'hydrazine sur une fonction carbonyle ou un azine correspondant à un doublement de la molécule, dans ces deux composés la fonction nitrile reste intacte.

En l'absence de solvant l'hydrazine réagit sur le cyano-4 thiophène carboxaldéhyde-2 en donnant, et l'hydrazone, et le triazole aminé attendu.

$$\text{CHO–thiophène–CN} \xrightarrow{N_2H_4} \text{triazole aminé: } NH_2N{=}CH\text{–thiényl–C(N–N)C(N–}NH_2\text{)–thiényl–}CH{=}N{-}NH_2$$

Les analyses centésimales ainsi que les spectres de résonance magnétique nucléaire sont en accord avec les formules décrites. Tous ces résultats feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) J. F. Geldard et F. Lions, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 318.
(2) Ph. Chauvin, J. Morel, C. Paulmier et P. Pastour, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1347.
(3) C. Paulmier, J. Morel et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 7, 1969, p. 2511.
(4) Malone et Vecchi, Brevet U. S. n° 2.993.834 : Appl., 13 septembre 1957; Ital., 14 septembre 1956.
(5) J. Bourguignon, J. C. Delahaye, G. Queguiner et P. Pastour, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 871.

Laboratoire de Chimie organique des Hétérocycles,
Institut Scientifique de Haute-Normandie,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Comportement des dialkylamino-*1 *butadiène-*1.3 *vis-à-vis de différents types d'amorceurs de polymérisation.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Busnel, Claude-Marcel Bruneau** et **Guy Levesque**, présentée par M. Georges Champetier.

Les dialkylamino-1 butadiène-1.3 ont un comportement entièrement différent de celui du butadiène, vis-à-vis de l'aptitude à la polymérisation. Ils se comportent comme inhibiteurs de polymérisation radicalaire et sont inertes vis-à-vis des amorceurs de type anionique. Seuls, les amorceurs de type cationique permettent d'obtenir avec un rendement raisonnable des polymères de faible masse moléculaire.

Dans le cadre de l'étude de monomères fonctionnels, dérivés du butadiène, nous avons examiné le comportement de ces composés vis-à-vis de différents types d'amorceurs de polymérisation. Les polymères et copolymères susceptibles d'être obtenus à partir de ces diènes fonctionnels, contiendraient à la fois des insaturations et des groupes fonctionnels variés. Ainsi, nous avons montré que l'acétoxy-1 butadiène polymérise et copolymérise, surtout selon des enchaînements 1-4, sous l'action des générateurs de radicaux libres [1]. La présente Note décrit les résultats obtenus lors des essais de polymérisation des dialkylamino-1 butadiène-1.3.

Les monomères sont préparés par action de deux molécules d'amine secondaire sur une molécule de crotonaldéhyde, à froid, en présence de carbonate de potassium anhydre [[2], [3]]. Il se produit une addition de Michael sur la double liaison du crotonaldéhyde et la transformation du groupe aldéhyde en énamine.

$$2\ R_2NH + CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO \xrightarrow{K_2CO_3} R_2N\text{-}CHCH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}NR_2 \quad (I)$$

$$\downarrow -R_2NH$$

$$CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CHNR_2 \quad (II)$$

NR_2 : NEt_2 ; pyrrolidino ; pipéridino ; morpholino.

Il est possible d'isoler et de purifier le produit intermédiaire (I) ainsi formé (bis dialkylamino-1.3 butène-1) caractérisé par ses spectres infrarouge et de RMN. Cet intermédiaire est ensuite décomposé à chaud (100-140°C), sous vide, avec perte d'une molécule d'amine et formation de dialkylamino-1 butadiène-1.3 (II). L'étude du spectre de RMN de ces produits montre qu'il se forme essentiellement l'isomère *trans* (couplage *trans* entre les deux protons portés par les carbones 1 et 2, $J_{12} \simeq 13$ Hz). Ces monomères, incolores lorsqu'ils sont purs, sont peu stables et jaunissent très rapidement à l'air. Nous avons surtout utilisé le morpholino-1 butadiène-1.3 (M-1 B) qui est le moins instable de la série. Ce dernier se conserve quelques jours, sous azote à 0°C, sans altération appréciable.

Le comportement de ces monomères vis-à-vis de divers amorceurs de polymérisation cationique a été étudié. Les meilleurs résultats ont été obtenus par action de l'éthérate de trifluorure de bore sur le M-1 B en solution dans le chlorure de méthylène à $-50°C$ (10 cm^3 CH_2Cl_2; 5 cm^3 M-1 B; 0,1 cm^3 BF_3Et_2O). Dans ces conditions, le taux de conversion atteint 60 %. Le polymère obtenu, précipité par l'éther de pétrole à basse température, est blanc mais brunit très rapidement à la température ambiante. Sa masse moléculaire moyenne en nombre est de l'ordre de 1 000. Sur le spectre de RMN du polymère fraîchement préparé, le massif correspondant aux quatre protons sur les carbones du cycle en α de l'azote apparaît à $\delta = 2{,}5.10^{-6}$, ce qui exclut la possibilité d'enchaînements 3-4 (dans ce cas l'azote appartiendrait à un groupe énamine et le même massif apparaîtrait à $\delta = 2{,}8.10^{-6}$). Le spectre infrarouge ne montre pas la présence de groupes vinyle en quantité appréciable dans la région de 900 cm^{-1}, ce qui exclut la possibilité d'enchaînements 1-2. Par ailleurs les spectres infrarouges et de RMN montrent l'existence d'enchaînements 1-4 prédominants. Le mécanisme probable serait le suivant :

C=C–C=C(NR₂) ⟷ - - - ⟷ ⊖C–C=C–C(=⊕NR₂) —(+ A⊕)→ A–C–C=C–C(=⊕NR₂)

↕

A–C–C=C–C⊕(NR₂) —(n C=C–C=C(NR₂))→ [–C–C=C–C(NR₂)–]ₙ

La faible masse moléculaire observée est explicable par la très grande stabilité du carbocation due à la présence de nombreuses formes résonantes. Le polymère est instable à la température ambiante, ce qui est normal compte tenu de la structure de type allylamine. Néanmoins à cette température nous n'avons pas observé de départ notable d'amine.

Plusieurs essais d'amorçage de polymérisation de type anionique ont été effectués (naphtalène sodium en milieu polaire, butyl-lithium en milieux polaire et apolaire). Tous ces essais ont donné des résultats négatifs, le monomère étant récupéré intact à chaque fois. Nous constatons donc que les dialkylamino-1 butadiène-1.3 sont sensibles comme les énamines, aux agents électrophiles et non pas aux agents nucléophiles. Nos essais d'amorçage ionique ont permis d'établir que ces composés polymérisent seulement sous l'action des amorceurs cationiques, mais que les polymères obtenus sont peu stables et de masse moléculaire faible.

Le comportement des dialkylamino-1 butadiène-1.3 vis-à-vis des générateurs de radicaux libres a été lui aussi étudié. Ces composés réagissent instantanément à température ambiante, en solution dans le benzène, avec le peroxyde de benzoyle. Il y a décomposition brutale et exothermique de l'amorceur et formation de goudrons dont une partie (10 % du monomère initial) peut-être séparée sous forme de solide par précipitation dans l'éther de pétrole. Un résultat semblable, quoique accompagné d'une décomposition plus lente de l'amorceur, est observé avec l'azo-bis-isobutyronitrile. Ce résultat est à rapprocher de la décomposition des peroxydes par les amines tertiaires aromatiques [(4), (5)].

N'ayant pas observé d'amorçage de type radicalaire dans des conditions satisfaisantes, nous avons étudié le comportement des dialkylamino-1 butadiène-1.3 dans des conditions de polymérisation purement thermique. Pendant 48 h, un échantillon de M-1 B chauffé en masse à 100°C en tube scellé donne, avec un rendement de 40 %, un polymère de teinte claire, soluble, de masse moléculaire 1 100. L'interprétation des spectres infrarouge et de RMN de ce polymère fait apparaître l'existence de différents types d'enchaînements (1-4 et 3-4) et montre qu'il subsiste peu de double liaisons (environ une pour deux motifs monomères). D'autre part, dans les mêmes conditions opératoires, un mélange à parts égales de styrène et de M-1 B ne conduit à aucun polymère ou copolymère précipitable (dans ces conditions, le styrène pur est transformé à 50 % en polystyrène de forte masse). Les résultats que nous avons obtenus lors de ces essais de polymérisation par amorceurs de type radicalaire ou par processus thermique peuvent s'interpréter en admettant que les dialkylamino-1 butadiène-1.3 sont de très bons accepteurs de radicaux libres provoquant la décomposition des peroxydes et des azoïques et capables d'inhiber les polymérisations radicalaires. Il est alors plausible d'admettre que le polymère thermique soit engendré par une succession de réactions de type Diels Alder.

En conclusion, la polymérisation cationique des dialkylamino-1 butadiène-1.3 nous a permis d'obtenir un nouveau type de polymère insaturé et porteur de fonctions amines. Par contre, ces monomères ne polymérisent pas par voie anionique ou radicalaire.

(*) Séance du 29 octobre 1973.

(1) G. Levesque et J. C. Gressier, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 555.
(2) S. Hunig et H. Kahanek, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 238.
(3) N. F. Firell, P. N. Hickmott et B. J. Hopkins, *J. Chem. Soc.*, (B), 1971, p. 351.
(4) L. Horner et E. Schlenk, *Angew. Chem.*, 61, 1949, p. 711.
(5) M. Imoto et S. Choe, *J. Polym. Sci.*, 15, 1955, p. 485.

Laboratoire de Physicochimie macromoléculaire,
Faculté des Sciences,
route de Laval,
72000 *Le Mans*

et

Laboratoire de Chimie organique
et macromoléculaire,
École Nationale Polytechnique,
El Harrach,
Alger (10e), *Algérie.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Évolution particulière de la réaction de l'acide azothydrique sur l'acide* 5 H-*phénanthridone*-6 *carboxylique*-7 ([1]). Note (*) de MM. **Anastase Michailidis, Jean-Paul Brouard** et **Albert Resplandy**, présentée par M. Roger Heim.

En faisant réagir l'acide azothydrique sur l'acide 5 H-phénanthridone-6 carboxylique-7 on obtient non pas directement le dérivé amino-7 attendu, mais un carbamate cyclique. Celui-ci, outre qu'il constitue un système hétérocyclique original, est un intermédiaire bien défini dans ce cas particulier de la réaction de Schmidt.

Après avoir mis au point la synthèse de l'acide 5 H-phénanthridone-6 carboxylique-7 (I) ([2]), nous avons envisagé la préparation d'homologues aminés.

Lorsque, pour passer au dérivé amino-7 nous avons fait agir, selon Schmidt, l'acide azothydrique sur l'acide 5 H-phénanthridone-6 carboxylique-7, la neutralisation progressive du milieu réactionnel chloroforme/acide sulfurique provoque la séparation d'une substance, F 347°C (méthanol), *m/e* : 236, qui n'est pas la base attendue, mais répond à la constitution $C_{14}H_8N_2O_2$.

Analyse : Calculé %, C 71,18; H 3,31; N 11,86; trouvé %, C 71,18; H 3,62; N 11,67.

I + N_3H ⟶ F 347°C

La formule de « condensation » de Frèrejacque ([3]).

$$\gamma = c + 1 - \frac{h-n}{2},$$

dans laquelle *c*, *h* et *n* correspondent respectivement aux nombres d'atomes de C, H et N de la molécule, donne $\gamma = 12$, ce qui impose un total de 12 pour les cycles et doubles liaisons. L'acide 5 H-phénanthridone-6 carboxylique-7, $C_{14}H_9NO_3$, $\gamma = 11$, possédant 3 cycles et 8 doubles liaisons, nous constatons que le bilan de la réaction se solde par :

– la perte d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène;

– le gain d'un atome d'azote et d'une double liaison ou d'un cycle.

Le spectre ultraviolet comporte l'absorption caractéristique des phénanthridines avec des bandes à 286, 289, 312, 343 et 361 nm, alors que Chandler et coll. ([4]) indiquent pour une molécule sans substituant : 290, 299, 316, 356 et 365 nm. Ce passage à la structure phénanthridine s'explique par l'équilibre tautomérique phénanthridone/phénanthridinol qui est connu, mais que l'un d'entre nous ([5]) a plus particulièrement mis en évidence en obtenant simultanément les dérivés N-méthyle et O-méthyle par méthylation de la carbo-méthoxy-4 5 H-phénanthridone-6 (II) dans le HMPT.

Enfin, dans le spectre infrarouge, on distingue à 1 760 cm^{-1} une bande attribuable à un groupement $-\mathrm{O}-\overset{\mathrm{O}}{\overset{\|}{\mathrm{C}}}-$ de lactone, lactame ou carbamate.

En traitant F 347°C par de la potasse glycolique à l'ébullition, on obtient une base, F 312°C (méthanol), *m/e* : 210, dont les solutions sont fortement fluorescentes et qui répond à la constitution du dérivé amino-7 attendu : $C_{13}H_{10}N_2O$.

Analyse : Calculé %, C 74,27; H 4,79; N 13,33; trouvé %, C 73,98; H 4,97; N 13,18.

La spectrographie infrarouge montre la présence d'une fonction amine absorbant à 3 200 cm^{-1}, Le coefficient de « condensation » de Frèrejacque étant ici de 10, correspond aux 3 cycles, aux 6 doubles liaisons des noyaux A et C et n'offre d'autre possibilité qu'une double liaison au cycle B due à l'une des formes phénanthridone ou phénanthridinol.

L'indétermination à ce niveau est levée par la spectrographie ultraviolette. Les substituants aminés exercent un effet bathochrome qui se traduit notamment par l'apparition d'une bande entre 360 et 368 nm pour cinq des aminophénanthridones préparées par Pan et Fletcher [6], alors que pour la phénanthridone non substituée, les acides 5 H-phénanthridone-6 carboxylique 4 ou 7 et leurs dérivés, l'absorption se situe entre 320 et 350 nm [2].

Notre amine ne fait pas exception et son spectre ultraviolet comporte une bande à 360 nm. Avec une séquence de bandes à 286, 296, 310, 323, 343 et 360 nm, son spectre est très proche de celui de « F 347°C » et de celui de la phénanthridine, ce qui implique que la forme phénanthridinol (III) prédomine dans F 312°C.

Dès lors, on peut situer sans ambiguïté le carbonyle du groupement $-\mathrm{O}-\overset{\mathrm{O}}{\overset{\|}{\mathrm{C}}}-$ de F 347°C mis en évidence par l'infrarouge étant donné qu'il n'y a qu'une seule possibilité

Premiers stades de l'action de l'acide azothydrique

de l'intégrer dans la structure de l'amino-7 phénanthridinol-6 ($\gamma = 10$) en formant un composé nécessairement tétracyclique de $\gamma = 12$. On doit donc attribuer à « F 347°C » la structure (IV) qui est celle d'un carbamate cyclique dont la formation résulte d'une déviation de la réaction de Schmidt imputable à des facteurs stériques, et qui s'explique par le schéma ci-contre.

La position du carbonyle est en outre confirmée par l'hydrogénation de F 347°C avec de l'hydrure de lithium-aluminium. Il se forme un produit, F 270°C (méthanol), *m/e* : 221, $C_{14}H_{12}N_2O$.

Analyse : Calculé %, C 74,99; H 5,38; N 12,49; trouvé %, C 74,77; H 5,23; N 12,56.

Infrarouge : ν_{max}^{KBr} : 3 350 cm^{-1} (amine); 3 200 cm^{-1} (amide de la phénanthridone); 2 900 cm^{-1} (CH_3); 1 670 cm^{-1} (CO de la phénanthridone).

Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} : 296, 322 et 376 nm.

RMN : singulet centré à $3,33.10^{-6}$ (3 H d'un N-méthyle); massif de 7 H arom. entre 7,4 et $8,5.10^{-6}$.

L'ensemble de ces données analytiques correspond en effet à la N-méthyl amino-7 5 H-phénanthridone-6 (V).

(*) Séance du 15 octobre 1973.

(1) Travail effectué en coopération avec la D. R. M. E.

(2) A. Resplandy, A. Michailidis et J. P. Brouard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 781.

(3) M. Frèrejacque, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 5e série, 1939, p. 1008.

(4) G. S. Chandler, J. L. Huppatz, R. A. Jones et W. H. F. Sasse, *Austral. J. Chem.*, 20, 1967, p. 2037.

(5) A. Resplandy et P. Le Roux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4975.

(6) H. L. Pan et T. Fletcher, *J. Heterocyclic Chem.*, 7, 1970, p. 313.

Laboratoire de Chimie appliquée aux Corps organisés,
Muséum national d'Histoire naturelle,
63, *rue de Buffon,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du phosphate de diméthyle et de tétraméthylammonium sur des dérivés mono et bihalogénés aliphatiques et cyclaniques.* Note (*) de M. **Georges Sturtz** et Mlle **Maryvonne Rio**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du phosphate de diméthyle et de tétraméthylammonium sur divers dérivés halogénés non fonctionnels permet le passage à certains alcènes et diènes, cette réaction d'élimination conduisant préférentiellement à l'oléfine la plus substituée. La réaction de substitution concurrente est parfois accompagnée de réactions secondaires.

Les données de la littérature montrent que les composés halogénés cyclaniques et aliphatiques opposés à des réactifs nucléophiles subissent deux réactions compétitives, substitution et élimination. Le rapport des produits d'arrivée dépend de divers paramètres : la « classe » de l'halogénure, les conditions opératoires, la basicité du réactif, le solvant, etc., l'intérêt résidant souvent dans l'accessibilité du produit d'élimination.

Certains sels de tétraméthylammonium (I), dérivés trisubstitués de l'acide orthophosphorique, se sont révélés être des agents d'élimination intéressants.

$$(RO)(R'O)P(=O)-O^-/N^+(CH_3)_4$$

(I)

C'est ainsi qu'a pu être déshydrohalogéné, par action du phosphate de diméthyle et de tétraméthylammonium (I, $R = R' = CH_3$) un certain nombre de composés halogénés à fonction carbonyle, cétones [(1), (2)] ou aldéhydes [(3), (4)].

Dans le cas des halogénures primaires, étudiés par Chabrier et coll. (5), l'attaque nucléophile donne une réaction de substitution et conduit à l'établissement d'une fonction ester phosphorique.

Lors de l'étude d'halogénures secondaires et tertiaires, nous avons par contre observé l'existence, parfois unique, de la réaction d'élimination concurrente. Les différents résultats obtenus sont consignés dans les tableaux I et II.

Les réactions sont effectuées dans un solvant de forte constante diélectrique. L'acétonitrile, ayant un faible point d'ébulition, permet d'éviter les réactions de polymérisation et de ce fait est un solvant de choix; cependant, dans certains cas, on ne peut l'utiliser, car on ne pourrait alors séparer par distillation les produits de la réaction; on utilise dans ces conditions le diméthylformamide (DMF) ou l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT). Ce dernier solvant est faiblement basique (6) et peut provoquer par lui-même une élimination, parfois avec des rendements élevés (7); nous avons cependant pu remarquer que le tertiobutylcyclohexadiène obtenu en l'absence de sel est souillé de tertiobutylcyclohexène, produit mis en évidence par chromatographie en phase gazeuse. De plus, l'élimination par le HMPT seul, donne un pourcentage de tertiobutylbenzène nettement plus important que lorsqu'on est en présence du mélange HMPT/phosphate de diméthyle et de tétraméthylammonium.

TABLEAU I

Composé halogéné	Conditions opératoires	Résultats	Rdt
Br	Solvant D.M.F. chauffage 3h à 110°C	42 %	
Br	Solvant D.M.F. chauffage 4h à 110°C	24 %	
Br Br	Solvant D.M.F. chauffage 2h à 115°C	3,7 % 87,9 % 8,4 %	77 %
	Solvant H_2O chauffage 9h30mn à reflux	Br Br	
Br Br	Solvant CH_3CN chauffage 5h à reflux	3 % 67 % 30 %	41 %
	Solvant H.M.P.T. chauffage 2h à 115°C	5 % 47,5 % 47,5 %	65 %

Le phosphate de diméthyle et de tétraméthylammonium réagissant sur le bromo-2 octane dans le DMF à 115°C (tableau II) donne une réaction de substitution particulière. En effet, le spectre de résonance magnétique nucléaire indique la présence, à côté du produit de substitution « normal », le phosphate de diméthyle et d'octyle-2, du phosphate de méthyle et de dioctyle correspondant à une disubstitution.

La formation du phosphate de méthyle et de dioctyle-2 pourrait s'expliquer par une substitution nucléophile du phosphate de diméthyle et de tétraméthylammonium sur le phosphate de diméthyle et d'octyle-2.

Le sel de tétraméthylammonium, réagissant sur le dibromo-1,2 méthyl-2 propane dans l'acétonitrile donne, en plus du produit d'élimination non séparable du solvant, le phosphate de diméthyle et de (méthyl-2 propène-2) yle.

TABLEAU II

Composé halogéné	Conditions opératoires	Résultats	Rdt (%)
$CH_3—CH(Br)—(CH_2)_5—CH_3$ $R = CH_3—(CH_2)_5—CH(CH_3)—$	Solvant DMF (chauffage 4 h à 115°C)	$CH_3—(CH_2)_4—CH{=}CH—CH_3$ $CH_3—CH_2—(CH_2)_4—CH{=}CH_2$	86,7 13,3 } 18,6
		$(CH_3O)_2P(=O)—O—CH(CH_3)—(CH_2)_5—CH_3$	13
		+ mélange $(CH_3O)_3P{=}O$ $(CH_3O)_2P(=O)—OH$ $CH_3O—P(=O)(OR)_2$	
$(CH_3)_2C(Br)—CH_2Br$	Solvant CH_3CN (chauffage 3 h 30 mn à reflux)	Produit d'élimination non séparable du solvant + $(CH_3O)_2P(=O)—O—CH_2—C(CH_3){=}CH_2$	10
	Solvant DMF (chauffage 2 h 30 mn à 125°C)	$(CH_3)_2C{=}CHBr$	44
		$(CH_3O)_3P{=}O$	

Lorsque la réaction d'élimination donne un mélange de produits, le pourcentage relatif de chacun des composants est déterminé d'après la courbe d'intégration du spectre de résonance magnétique nucléaire.

La formation de cet ester phosphorique pourrait s'expliquer par une attaque nucléophile du phosphate de diméthyle et de tétraméthylammonium sur le bromo-3 méthyl-2 propène préalablement obtenu par élimination.

Ceci impliquerait l'obtention d'un certain pourcentage d'oléfine de Hofmann lors de l'élimination, ce qui nous amène à discuter de la dualité oléfine de Saytseff-oléfine de Hofmann. Si l'on se réfère au tableau II, on peut se rendre compte que la réaction d'élimination induite par le phosphate de diméthyle et de tétraméthylammonium conduit essentiellement à l'oléfine la plus substituée, oléfine de Saytzeff.

De nombreux auteurs s'accordent à penser que le pourcentage d'oléfine de Hofmann par rapport à l'oléfine de Saytzeff reflète le caractère de double liaison de l'état de transition

de la réaction d'élimination; aussi avons-nous envisagé une étude plus approfondie de la stéréochimie de la réaction, afin d'élaborer un mécanisme possible. Ce travail doit faire l'objet d'un développement ultérieur.

(*) Séance du 29 octobre 1973.

(1) G. Sturtz et A. Raphalen, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 1529.
(2) A. Raphalen et G. Sturtz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2962.
(3) J. L. Kraus et G. Sturtz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4006.
(4) J. L. Kraus et G. Sturtz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4012.
(5) J. Cheymol, P. Chabrier, M. Selim et P. Leduc, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2573.
(6) H. Normant, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 6, 1967, p. 1046.
(7) R. Hanna, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 2105.

Université de Bretagne occidentale,
Laboratoire de Chimie hétéro-organique,
U. E. R. Sciences,
6, *avenue Victor-Le Gorgeu,*
29283 *Brest-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application de la réaction de Darzens au dibromacétonitrile; nouvelle synthèse d'esters α-bromés.* Note (*) de M[lle] **Claude Legris**, MM. **Philippe Coutrot** et **Jean Villieras**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction de Darzens appliquée au dibromacétonitrile en milieu basique alcoolique conduit aux époxynitriles α-bromés, intermédiaires instables, qui s'isomérisent facilement en pyruvonitriles α-bromés correspondants. Ces derniers produits donnent en présence d'alcool des esters α-bromés. Le passage direct d'un dérivé carbonylé à un ester α-bromé est ainsi réalisé pour la première fois.

Les produits obtenus par la réaction de Darzens effectuée en milieu protique avec les dérivés dihalogénés de l'acétonitrile diffèrent suivant la température, le sens d'introduction des réactifs, la nature du dérivé carbonylé, la base utilisée et l'halogène.

Nous avons précédemment étudié la réaction avec le dichloracétonitrile : à 0°C les iminoéthers glycidiques chlorés (I) sont obtenus alors qu'à basse température les β-hydroxynitriles α, α-dichlorés (II) sont isolés ([1]).

$$R^1R^2C{=}O + CHX_2CN \xrightarrow[R^3OH]{R^3OK} \begin{cases} 0°: & R^1R^2\overset{O}{C{-}C}(X){-}C(OR^3){=}NH \quad (I) \\ -78°: & R^1R^2C(OH){-}CX_2{-}CN \quad (II) \end{cases} \qquad X = Cl$$

Dans le cas du dibromacétonitrile il est possible d'éviter l'addition de la base sur la fonction nitrile en utilisant un sens d'introduction des réactifs adapté : l'addition du couple isopropylate de potassium/isopropanol au mélange dibromacétonitrile-dérivé carbonylé convient et la réaction donne alors un mélange de pyruvonitrile α-bromé (III) et d'ester α-bromé (IV).

$$(A) \quad R^1R^2C{=}O + CHBr_2CN \xrightarrow[R^3OH]{R^3OK} \underset{(III)}{R^1R^2C(Br){-}C({=}O){-}CN} + \underset{(IV)}{R^1R^2C(Br){-}C({=}O){-}OR^3}$$

La production partielle de (IV) nous a conduits à étudier cette dernière réaction dans le but de réaliser une synthèse directe d'esters α-bromés à partir d'un dérivé carbonylé :

$$R^1R^2C{=}O + CHBr_2CN \xrightarrow[R^3OH]{R^3OK} \underset{(IV)}{R^1R^2C(Br){-}C({=}O){-}OR^3}$$

Cette méthode de synthèse d'esters α-bromés avec augmentation de la chaîne carbonée à partir d'un dérivé carbonylé est nouvelle. Rares, en effet, sont les méthodes d'obtention

d'esters bromés faisant appel à une synthèse si l'on excepte les travaux récents de P. L. Stotter et K. A. Hill (2).

TABLEAU

Dérivé carbonylé	Produit final	Rdt (%)	Température (°C)
CH_3CHO	CH_3—CH(OH)—C (Br_2) CN	74 25	— 70 — 5
C_2H_5CHO	C_2H_5—CH(Br)—C(=O)—OCH $(CH_3)_2$	35	— 5
$(CH_3)_2CH$—CHO	$(CH_3)_2CH$—CH(Br)—C(=O)—OCH $(CH_3)_2$	60	— 5
$(CH_3)_3C$—CHO	$(CH_3)_3C$—CH(Br)—C(=O)—OCH $(CH_3)_2$	59	— 5
$(CH_3)_2CH$—CH_2—CHO	$(CH_3)_2CH$—CH_2—CH(Br)—C(=O)—OCH $(CH_3)_2$	47	— 30
$(C_2H_5)_2CH$—CHO	$(C_2H_5)_2CH$—CH(Br)—C(=O)—OCH $(CH_3)_2$	67	— 5
$(CH_3)_2CO$	$(CH_3)_2C$(Br)—C(=O)—OCH $(CH_3)_2$	41	— 78
$CH_3COC_2H_5$	$(C_2H_5)(CH_3)C$(Br)—C(=O)—OCH $(CH_3)_2$	44	— 5
cyclopentanone (=O)	1-Br-cyclopentyl—C(=O)—OCH $(CH_3)_2$	45	— 78
cyclohexanone (=O)	1-Br-cyclohexyl—C(=O)—OCH $(CH_3)_2$	74	— 5

La température indiquée est celle de la réaction de Darzens initiale.

Dans la réaction (A) :

– (III) provient de l'isomérisation de l'époxynitrile intermédiaire (E) :

$$\begin{matrix}R^1\\R^2\end{matrix}\!\!>C=O + CHBr_2CN \xrightarrow[R^3OK]{R^3OH} \left[\begin{matrix}R^1 & & Br\\ & C\text{—}C & \\ R^2 & \underset{O}{} & CN\end{matrix} \right]_{(E)} \longrightarrow \begin{matrix}R^1\\R^2\end{matrix}\!\!>C(Br)\text{—}C(=O)\text{—}CN \quad (III)$$

— (IV) résulte de la réaction de (III) avec le solvant alcoolique utilisé :

$$\underset{\text{(III)}}{\mathrm{R^1R^2C(Br)-C(=O)-CN}} \xrightarrow{\mathrm{R^3OH}} \underset{\text{(IV)}}{\mathrm{R^1R^2C(Br)-C(=O)-OR^3}}$$

La plus ou moins grande stabilité de (E) dans le milieu réactionnel fonction de R^1 et R^2 est la cause des proportions variables obtenues pour (III) et (IV) dans la réaction (A), le motif époxyde bromé constituant en effet l'équivalent d'une protection du C=O pyruvique de (III).

Ces observations nous ont permis de mettre au point le passage direct dérivé carbonylé → ester α-bromé.

A un mélange de 50 mmoles de dibromacétonitrile et 55 mmoles de dérivé carbonylé en solution dans 75 ml d'éther anhydre, refroidi à la température indiquée dans le tableau, on ajoute 50 mmoles d'isopropylate de potassium en solution dans un mélange de 50 ml d'isopropanol et 20 ml d'éther. L'addition dure 1 h. L'agitation est ensuite maintenue 4 h à la température indiquée. On neutralise alors l'excès éventuel de base par quelques gouttes d'une solution éthérée de HCl. Après centrifugation et élimination du précipité, on évapore l'éther à l'évaporateur rotatif. On provoque alors l'isomérisation totale de (E) en ajoutant une goutte de pyridine à la solution alcoolique restante et en portant au reflux 15 mn ([3]).

Après distillation de l'alcool à la pression normale, le résidu liquide est distillé sous le vide de la trompe à eau et l'ester α-bromé est obtenu.

Il est à remarquer que la température de la réaction de Darzens initiale est de 0° pour les aldéhydes alors qu'elle est de 0° ou de −78° pour les cétones. Ceci est dû à la facilité de cyclisation des alcoolates intermédiaires (II) (X = Br) dans le cas des cétones.

Ce dernier point ainsi que l'étude générale du mécanisme de la réaction de Darzens avec les dihalogénoacétonitriles fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 29 octobre 1973.

([1]) (*a*) Ph. Coutrot, J. C. Combret et J. Villieras, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1674; (*b*) Ph. Coutrot, *Thèse*, Paris, 1973.

([2]) P. L. Stotter et K. A. Hill, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4067.

([3]) J. Villieras et N. Ferraccutti, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2699.

([4]) Avec l'éthanal, on recueille uniquement le β-hydroxy α, α-dibromonitrile, premier intermédiaire de la réaction. Ceci confirme de façon nette les suppositions précédemment faites sur les difficultés de cyclisation d'une telle structure (1 *b*).

Laboratoire de Synthèse organique,
E. R. A. n° 31,
Université Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude de la structure de la galactoxyloglucane (amyloïde) des graines de Balsamine* (Impatiens Balsamina). Note (*) de MM. **Jean-Émile Courtois** et **Paul Le Dizet**, présentée par M. René Truhaut.

Les graines de Balsamine renferment environ 2 % d'un amyloïde associé à des protéines. C'est une galactoxyloglucane présentant le même type général de structure que celles de Capucine et Tamarin. Elle en diffère par une plus forte proportion de glucose et la présence d'une petite quantité d'arabinose.

Les amyloïdes de Capucine (Cp) et Tamarin (Tm), que nous avons étudiés précédemment ([1]) existent en forte proportion dans les graines : 20 et 40 % respectivement. Les amyloïdes ont été signalés par Kooiman ([2]) dans diverses familles avec certaines relations taxonomiques. Cet auteur a décelé la présence d'un amyloïde dans les cotylédons de la Balsamine (*Impatiens Balsamina* L., Balsaminacées), mais n'en a pas décelé dans six autres espèces du genre *Impatiens*.

Nous nous sommes proposé d'étudier cet amyloïde bien moins abondant que dans Cp et Tm. Après avoir isolé le polysaccharide de Balsamine, non encore décrit, nous avons étudié sa structure en utilisant les mêmes protocoles opératoires que pour Cp et Tm ([1]).

Extraction et purification. — Les graines de Balsamine (Maison Vilmorin) sont finement broyées, délipidées par extraction avec un mélange éthanol-éther à parties égales. On procède à quatre extractions successives par digestion à 100° avec 4 parties d'eau. Les liquides sont réunis, centrifugés, le surnageant est additionné de 3 parties d'éthanol à 95°; le précipité repris par l'eau est traité à nouveau par 3 parties d'éthanol à 95°, cette dernière opération est répétée 3 fois. Le produit brut obtenu est beaucoup plus riche en protéines associées que ceux extraits de Cp et Tm, il renferme de 23 à 41 % de protéines d'après la teneur en azote total. L'électrophorèse sur gel de polyacrylamide a permis de séparer deux fractions protéiques; leur hydrolyse par l'acide sulfurique 0,5 N pendant 1 h à 100° n'a pas libéré de sucres réducteurs. Il ne s'agit donc pas de glycoprotéines associées aux substances pectiques et xyloglucanes comme celles identifiées par le groupe d'Albersheim [([3]), ([4])] dans la paroi primaire des cellules de Sycomore cultivées en suspension. Il n'a pas été possible de séparer l'amyloïde de Balsamine des protéines en traitant par le sulfate d'ammonium à 50 % de saturation; l'amyloïde est insolubilisé en même temps que des protéines. Le passage sur colonne de « Sephadex G 200 », suivi d'une élution par l'eau, permet d'obtenir un pic symétrique du polysaccharide. La purification a été plus pratique en traitant le produit brut par la liqueur de Fehling; le complexe cuivrique insolubilisé est repris par l'acide chlorhydrique dilué, les électrolytes sont éliminés par dialyse et l'amyloïde est précipité par l'éthanol. Dans ces conditions, le rendement en produit purifié est voisin de 1,30 % à partir des graines, il ne renferme que 2 % de protéines.

Caractères. — L'amyloïde purifié est peu soluble dans l'eau, dispersable à 0,4 % environ en donnant une solution très visqueuse. Il est dextrogyre $[(\alpha)_D^{20} + 82°$, $c = 0{,}38$, eau],

ce pouvoir rotatoire est du même ordre de grandeur que ceux des amyloïdes de Cp et Tm. Il donne une teinte bleu verdâtre peu intense avec l'iode; cette réaction perd sa positivité plus rapidement au cours de l'hydrolyse acide partielle qu'avec l'amyloïde de Cp. L'hydrolyse acide totale fournit quatre oses dont les proportions moléculaires respectives sont : galactose, 1; arabinose, 0,2 à 0,37; xylose, 1,8 à 1,9; glucose, 4,07 à 5,0. Cet hydrolysat renferme toujours des traces de rhamnose et d'acide galacturonique; par contre, nous n'y avons jamais décelé de fucose présent à l'extrémité non réductrice des branchements des galactoxyloglucanes de la paroi primaire des cellules de Sycomore [([3]), ([4])] ou des cotylédons de la Moutarde-blanche ([5]). La proportion d'arabinose est nettement supérieure à celle des amyloïdes de Cp et Tm. Comme avec ces deux amyloïdes il y a environ deux molécules de xylose pour une de galactose; par contre, la proportion de glucose est plus élevée avec la Balsamine : 4 à 5 molécules au lieu de 3 environ pour Cp et Tm.

STRUCTURE. — L'amyloïde de Balsamine paraît cependant présenter le même schéma général de structure que ceux de Cp et Tm ([1]).

1° Après perméthylation puis hydrolyse il conduit aux mêmes dérivés O-méthylés d'oses. Ce sont respectivement les tétra-2.3.4.6-galactose, di-3.4 et tri-2.3.4 xylose, di-2.3 et tri-2.3.6 glucose.

2° Il n'est pas attaqué par les α-galactosidases purifiées à partir des graines germées de Luzerne et Fenugrec et qui sont capables de détacher les branchements α-galactosyl des galactomannanes de Légumineuses.

3° Il est dépolymérisé par la cellulase Astra de *Penicillium notatum*. Dans l'hydrolysat le corps le plus abondant a été identifié à l'α-xylosido-1 → 6 glucose. Il se forme en outre un trisaccharide avec une molécule de xylose et deux de glucose; un tétrasaccharide avec deux molécules de xylose et deux de glucose; un octasaccharide avec deux molécules de galactose, deux de xylose et quatre de glucose. Il n'a pas été décelé la formation de cellobiose ou de xylobiose.

4° L'hydrolyse à 100° par l'acide sulfurique 0,05 N détache très rapidement l'arabinose, il apparaît ensuite du xylose, puis du galactose et, très tardivement, du glucose. Il se forme rapidement un précipité, dont la proportion augmente au cours des premières heures de l'hydrolyse. Cette fraction insoluble soumise à une hydrolyse acide totale a donné les proportions moléculaires respectives d'oses suivantes : galactose, 1; xylose, 2,3; glucose, 11.

La fraction soluble de l'hydrolysat contient trois disaccharides identifiés : (*a*) au cellobiose, le plus abondant, (*b*) à l'α-xylosido-1 → 6 glucose et (*c*) au β-galactosido-1 → 2 xylose; (*c*) migre sur les chromatogrammes comme le corps isolé par hydrolyse des amyloïdes de Cp et Tm. Il n'est pas hydrolysé par diverses préparations d'α-galactosidases, il est scindé par les β-galactosidases purifiées d'*E. coli*, graines de Sarrasin germées et foie de Bœuf.

La fraction soluble de l'hydrolysat a permis d'isoler en outre de faibles quantités d'un tétrasaccharide avec une molécule de xylose et trois de glucose et un hexasaccharide avec une molécule de galactose, une de xylose et quatre de glucose.

CONCLUSIONS. — L'amyloïde de Balsamine présente la même structure générale que ceux de Capucine et Tamarin, il renferme cependant une proportion supérieure d'unités de

glucose non substituées et qui ne sont pas contiguës. Ceci correspondrait au schéma général suivant :

$$\rightarrow 4-\beta-\text{D}-\text{glcp}-4-\beta-\text{D}-\text{glcp}-4-\beta-\text{D}-\text{glcp}-4-\beta-\text{D}-\text{glcp}-$$

(6 | R on the first and third glcp)

$$4-\beta-\text{D}-\text{glcp}-4-\beta-\text{D}-\text{glcp}-$$

(6 | R on the first glcp)

$$R = \alpha-\text{D}-\text{xylp.} \quad \text{ou} \quad \beta-\text{D}-\text{galp}-2-\alpha-\text{D}-\text{xylp.}$$

La galactoxyloglucane de Balsamine, peu abondante, semble faire la transition entre celles de réserve accumulées dans les graines de Cp et Tm et celle de la paroi primaire des cellules de Sycomore. L'amyloïde de Balsamine paraît en effet être associé dans la graine à des protéines et des substances pectiques.

(*) Séance du 29 octobre 1973.

(1) J. E. Courtois et P. Le Dizet, *Comptes rendus*, 277, série D, 1973, p. 1957.
(2) P. Kooiman, *Acta Botanica Neerlandica*, 28, 1960, p. 208.
(3) W. D. Bauer, K. W. Talmadge, K. Keegstra et P. Albersheim, *Plant Physiol.*, 51, 1973, p. 174.
(4) K. Keegstra, K. W. Talmadge, W. D. Bauer et P. Albersheim, *Plant Physiol.*, 51, 1973, p. 188.
(5) S. E. B. Gould, D. A. Rees et N. J. Wight, *Biochem. J.*, 124, 1971, p. 47.

Laboratoire de Chimie biologique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 99,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75006 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Études cristallographiques et magnétiques comparatives des solutions solides* $(Cr_{1-x}Ni_x)_2As$ *et* $(Cr_{1-x}Co_x)_2As$. Note (*) de Mme **Anna Krumbügel-Nylund**, MM. **Jean-Pierre Sénateur**, **Daniel Boursier** et **Robert Fruchart**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les solutions solides $(Cr_{1-x}Ni_x)_2As$ et $(Cr_{1-x}Co_x)_2As$ sont ordonnées. Le rayon atomique du nickel est supérieur au rayon atomique du cobalt dans le site tétraédrique d'arsenic. CrNiAs est ferromagnétique $\theta_C = 195$ K, $\sigma = 1,21\ \mu_B$ par groupement moléculaire.

Les arséniures Cr_2As et Co_2As sont bien connus [(2) à (15)], par contre le composé Ni_2As n'a pu être préparé (1).

— La structure de Cr_2As est quadratique de type Cu_2Sb (groupe de symétrie P 4/n m m) avec les paramètres $a = 3,620$ Å, $c = 6,346$ Å (2). A une température supérieure à 1050°C, Cr_2As est hexagonal de type Fe_2P (8).

— La structure de α-Co_2As n'a pas été déterminée de manière précise mais elle dérive de la structure hexagonale de Fe_2P [(11), (15)]. La présence de raies de surstructure impose une maille multiple de celle de Fe_2P. Heyding et Calvert ont suggéré pour α-Co_2As une maille hexagonale quadruple de la maille hexagonale de type Fe_2P, $a = 11,94$ Å, $c = 3,58$ Å. Une étude à l'aide d'une chambre de diffraction haute température leur a permis d'observer une transformation cristallographique : la forme α-Co_2As de basse température conduit à une forme β-Co_2As hexagonale de type Fe_2P. La transformation s'effectue au cours d'une montée en température dans l'intervalle compris entre 763 et 793 K; au refroidissement elle intervient entre 675 et 661 K. Plus récemment, Kjekshus et Skaug (14) ont situé à 725 ± 5 K la transformation α-$Co_2As \rightleftarrows \beta$-$Co_2As$ qui ne présenterait pas d'hystérèse.

Nous interprétons le diagramme de poudre de α-Co_2As dans une maille orthorhombique double de celle de Fe_2P de paramètres $a = 5,989$ Å, $b = a\sqrt{3} = 10,373$ Å, $c = 3,582$ Å (a et c étant les paramètres de la maille hexagonale). Nous confirmons l'importante hystérèse de la transformation α-$Co_2As \rightleftarrows \beta$-$Co_2As$ (*fig.* 1). Notons que cette transformation n'apparaît plus dans les solutions solides $(M_{1-x}Co_x)_2As$ (M = Cr, Mn, Fe) et $Co_2P_{1-x}As_x$ très faiblement substituées ($x = 0,05$) qui sont du type Fe_2P à la température ambiante.

PRÉPARATION. — Les arséniures sont préparés par réaction de diffusion de l'arsenic sur le mélange des métaux en poudre. La réaction s'effectue sous vide en ampoule de silice à des températures comprises entre 600 et 800°C.

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — Les solutions solides $(Cr_{1-x}Ni_x)_2As$ et $(Cr_{-x1}Co_x)_2As$ sont de symétrie hexagonale de type Fe_2P (P $\bar{6}$ 2 m) dans un très large intervalle de concentration. Le domaine de symétrie quadratique se limite aux très faibles valeurs de

x inférieures à $x = 0{,}1$. Un domaine diphasé sépare les composés de symétrie quadratique et hexagonale. La variation des paramètres (*fig.* 2) montre des écarts très importants à la loi de Végard et une remarquable similitude d'évolution dans les deux solutions solides : un changement de pente dans la variation du paramètre a en fonction de la composition et un maximum du paramètre c interviennent aux compositions équiatomiques CrNiAs et CrCoAs.

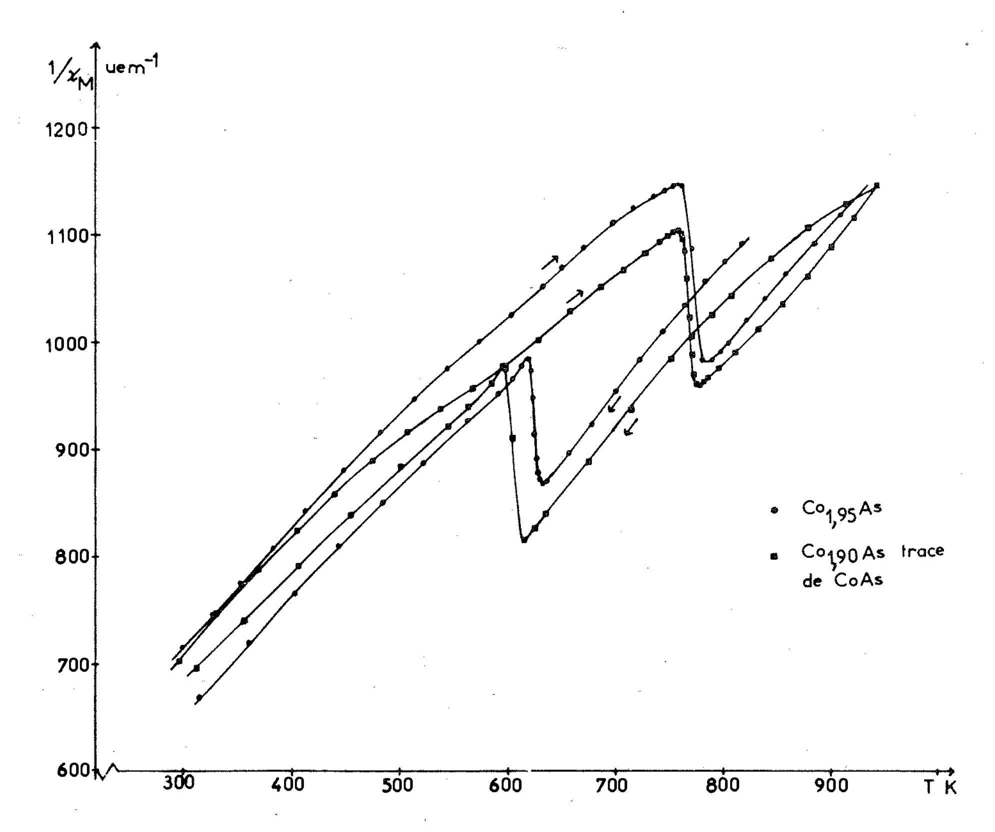


Fig. 1. — Étude paramagnétique de la transformation α-$Co_2As \rightleftharpoons$ β-Co_2As.

Étude magnétique. — La phase hexagonale $(Cr_{1-x}Ni_x)_2As$ a un comportement ferromagnétique dans l'intervalle $0{,}40 < x < 0{,}60$. Le moment magnétique σ et la température de Curie θ_C varient en fonction de x et sont maximaux à la composition équiatomique CrNiAs ($\sigma = 1{,}21\ \mu_B$/mol, $\theta_C = 195$ K).

La phase hexagonale $(Cr_{1-x}Co_x)_2As$ a un comportement paramagnétique au-dessus de 77 K pour toutes les valeurs de x.

Discussion. — Les arséniures et phosphures ternaires de formule MM'As et MM'P sont généralement ordonnés : les atomes M et M' occupent respectivement un site appelé « P » caractérisé par un entourage pyramidal à base carrée de phosphore ou d'arsenic et un site « T » tétraédrique [(16), (17), (18)]. Il en est ainsi pour CrFeAs : le spectre Mössbauer a montré que 88 % du site « T » est occupé par le fer (19). Les paramètres

cristallins a et c de la phase hexagonale $(Cr_{1-x}Fe_x)_2As$ varient de la même façon que ceux des phases isomorphes $(Cr_{1-x}Ni_x)_2As$ et $(Cr_{1-x}Co_x)_2As$: les changements de pente observés dans la variation des paramètres a et c au voisinage des compositions équiatomiques CrNiAs et CrCoAs sont en faveur de l'ordre des substitutions.

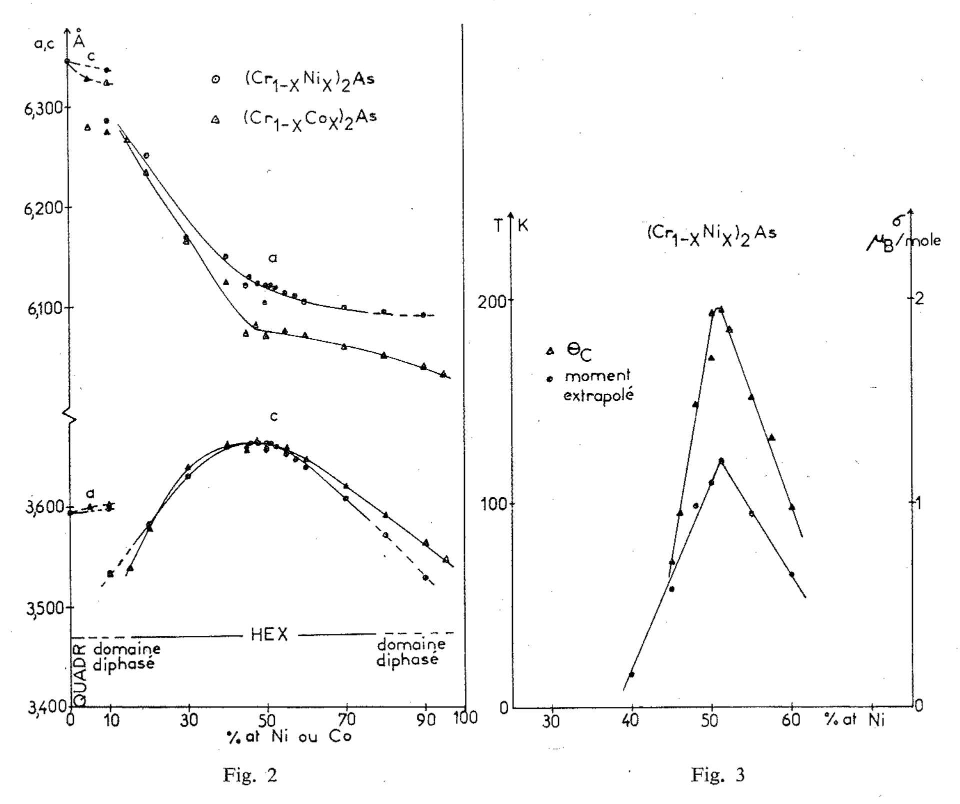


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Variation des paramètres cristallins des solutions solides $(Cr_{1-x}Co_x)_2As$ et $(Cr_{1-x}Ni_x)_2As$.

Fig. 3. — Variation du point de Curie et du moment magnétique dans la solution solide $(Cr_{1-x}Ni_x)_2As$.

Généralement l'atome portant le plus d'électrons d occupe le site T ([15]) (*cf.* CrFeAs). Il semble qu'il en est de même pour les phases CrNiAs et CrCoAs.

Une étude de Rundquist a établi que le volume des phases MNiP et MNiAs est supérieur à celui des phases correspondantes MCoP et MCoAs en structure orthorhombique de type Co_2P (phase E) ([20]). Cette remarque s'étend également aux structures hexagonales ([21]) comme CrNiAs et CrCoAs. Nous constatons en outre que l'augmentation de volume entre CrNiAs et CrCoAs est associée à un accroissement du paramètre a alors que le paramètre c n'est pas sensiblement modifié (CrCoAs, $c = 3{,}657$ Å; CrNiAs, $c = 3{,}661$ Å). L'évolution comparative du paramètre a dans les solutions solides $(Cr_{1-x}Ni_x)_2As$ et $(Cr_{1-x}Co_x)_2As$ montre que l'écart Δa reste constant dans l'intervalle de composition $0{,}5 < x < 1$ (*fig.* 2). Dans cet intervalle, la substitution s'effectue en site pyramidal P. Au contraire, la différence Δa s'accentue au cours de la substitution en site tétraédrique pour $x < 0{,}5$.

Nous nous proposons de préciser les positions atomiques, l'ordre et les structures magnétiques par diffraction neutronique dans CrNiAs et CrCoAs.

(*) Séance du 29 octobre 1973.

(1) R. D. HEYDING et L. D. CALVERT, *Can. J. Chem.*, 35, 1957, p. 1205.
(2) H. NOWOTNY et O. ÅRSTAD, *Z. Physik Chem.*, B, 38, 1938, p. 461.
(3) H. HARALDSEN et E. NYGAARD, *Z. Elektrochem.*, 45, 1939, p. 686.
(4) M. YUZURI, *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 1960, p. 2007.
(5) H. WATANABE, Y. NAKAGAWA et K. SATO, *J. Phys. Soc. Japan*, 20, 1965, p. 2244.
(6) L. HOLLAN, P. LECOCQ et A. MICHEL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 2233.
(7) L. HOLLAN, *Ann. Chim.*, 1, 1966, p. 437.
(8) H. WOLFSGRUBER, H. BOLLER et H. NOWOTNY, *Monatshefte für Chemie*, 99, 1968, p. 1230.
(9) K. FRIEDRICH, *Metallurgie*, 5, 1908, p. 150.
(10) M. J. KOCHNER, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 73, 1950, p. 1197.
(11) R. D. HEYDING et L. D. CALVERT, *Can. J. Chem.*, 35, 1957, p. 449.
(12) U. VENTRIGLIA, *Period. Mineral.*, 26, 1957, p. 147.
(13) U. VENTRIGLIA, *Period Mineral.*, 26, 1957, p. 345.
(14) A. KJEKSHUS et K. E. SKAUG, *Acta Chem. Scand.*, 26, 1972, p. 2554.
(15) A. NYLUND, A. ROGER, J. P. SÉNATEUR et R. FRUCHART, *J. Solid State Chem.*, 4, 1972, p. 115.
(16) R. FRUCHART, A. ROGER et J. P. SÉNATEUR, *J. Appl. Phys.*, 40, 1969, p. 1250.
(17) A. ROGER, J. P. SÉNATEUR et R. FRUCHART, *Ann. Chim.*, 4, 1969, p. 79.
(18) A. ROGER, *Thèse*, Faculté des Sciences, Orsay, 1970.
(19) J. P. SÉNATEUR, A. ROUAULT, P. L'HÉRITIER, D. BOURSIER, Mme KRUMBÜGEL-NYLUND et R. FRUCHART, *IV International Conference on Solid Compounds of Transition Elements* (Résultats à paraître).
(20) S. RUNDQVIST et P. TANSURIWONGS, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 813.
(21) Mme ROY-MONTREUIL, B. DEYRIS et A. MICHEL (Orsay), A. ROUAULT, P. L'HÉRITIER, A. NYLUND, J. P. SÉNATEUR et R. FRUCHART (Vitry), *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 813.

Laboratoire de Chimie minérale,
Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, *rue Georges-Urbain,*
94400 *Vitry-sur-Seine.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de l'état physique sur les propriétés électriques de deux nitroxydes pipéridiniques.* Note (*) de MM. **Alain Petit** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

En opérant dans des domaines de température situés de part et d'autre de leur point de fusion, on a étudié comment est modifié, lors du changement d'état physique, le comportement électrique du tanone et celui du tétraméthyl-2.2.6.6 pipéridine oxyde-1. Dans les deux cas, on a constaté que la fusion ne s'accompagne d'aucune variation importante de la résistivité du produit examiné. Au contraire, l'énergie d'activation de conductivité s'abaisse quand on passe du solide au liquide.

Il est connu que la fusion d'un composé organique s'accompagne généralement d'une forte élévation de sa conductivité électrique [(1), (2)]. Dans certains cas, les valeurs mesurées de part et d'autre de la température de changement d'état sont dans un rapport proche de 10 000.

L'hypothèse selon laquelle cet écart serait dû à un accroissement de la mobilité des porteurs de charge n'est manifestement pas satisfaisante lorsqu'il s'agit d'électrons. De plus, elle ne rend pas compte des observations que Leblanc a faites sur le pyrène (3). On ne peut pas non plus expliquer une telle différence en considérant seulement le fait que la fusion transforme une éprouvette obtenue par frittage d'une poudre constituée d'éléments microcristallins anisotropes en un liquide homogène et isotrope. Il semble donc vraisemblable d'admettre, comme le propose Forster (2), que ce phénomène est la conséquence d'un accroissement de la probabilité des transferts électroniques dû à une plus grande fréquence des collisions intermoléculaires.

Les radicaux nitroxydes **C** et **D** nous ont paru être des matériaux bien adaptés pour acquérir de nouvelles données expérimentales dans ce domaine. En effet, ces deux composés fondent respectivement à 38 et 35°C et nous avions déjà étudié leur comportement électrique à l'état solide [(4), (5), (6)].

C　　　　D

C : Tétraméthyl-2.2.6.6 pipéridinone-4 oxyde-1 ou tanone [(4), (6)]. F 38°C. Transition $\alpha \rightarrow \beta$ à 26°C.

$$\rho_{20} = 10^{13}\,\Omega.\text{cm}; \quad E_\alpha = 2,15\,\text{eV}; \quad E_\beta = 3,95\,\text{eV}.$$

D : Tétraméthyl-2.2.6.6 pipéridine oxyde-1 [(4), (5)]. Deux variétés I et II.

$$F_I = 35°\text{C}; \quad \rho_{20} = 10^{10}\,\Omega.\text{cm}; \quad E_I = 1,75\,\text{eV}.$$

1. Technique expérimentale. — Nous avons complété nos observations antérieures [(5), (6)] en mesurant, en courant continu, la résistivité électrique des nitroxydes **C** et **D** pris à l'état fondu. Ces expériences ont été effectuées avec le pont conductimétrique déjà décrit mais en utilisant une cellule spécialement conçue pour étudier les liquides (*fig.* 1). Nous avons pu ainsi expérimenter dans un intervalle de température compris entre le point de fusion des composés examinés et 80°C environ.

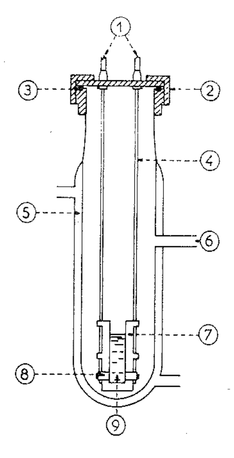


Fig. 1. — Cellule utilisée pour mesurer la conductivité des produits fondus.

(1) bornes d'arrivée de courant; (2) fermeture en acier inoxydable; (3) joint d'étanchéité; (4) tige de laiton; (5) enceinte thermostatique; (6) tubulure pour la mise sous vide ou sous atmosphère contrôlée; (7) cylindre de « téflon »; (8) électrodes de platine; (9) échantillon fondu.

2. Résultats expérimentaux. — Les résultats de nos essais sont rassemblés sur la figure 2 (*a* et *b*).

Dans les deux cas étudiés, la variation, en fonction de la température, de la conductivité σ du produit fondu, obéit à une loi exponentielle classique

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\mathrm{E}}{k\mathrm{T}}\right)$$

(les symboles ont leur signification usuelle).

Cette observation montre que la conduction reste de nature électronique ainsi que le confirment l'absence de toute polarisation et l'invariance de la résistivité au cours du temps.

En ce qui concerne les valeurs absolues des conductivités, on constate que les segments rectilignes qui décrivent respectivement les comportements électriques du solide et du liquide se joignent, sans discontinuité notable, à la température de changement d'état. Le phénomène est particulièrement net dans le cas du tanone (*fig.* 2 *a*) avec lequel il est possible d'expérimenter dans un étroit intervalle de température entourant le point de fusion. La situation est moins favorable pour le nitroxyde **D** dont la forme solide ne peut être étudiée avec précision entre +15 et +35°C à cause de sa tendance à se sublimer et à se fragmenter. Toutefois, la valeur de la conductivité appréciée en extrapolant à la température de fusion, est très voisine de celle que l'on mesure en opérant vers 35°C, sur le liquide.

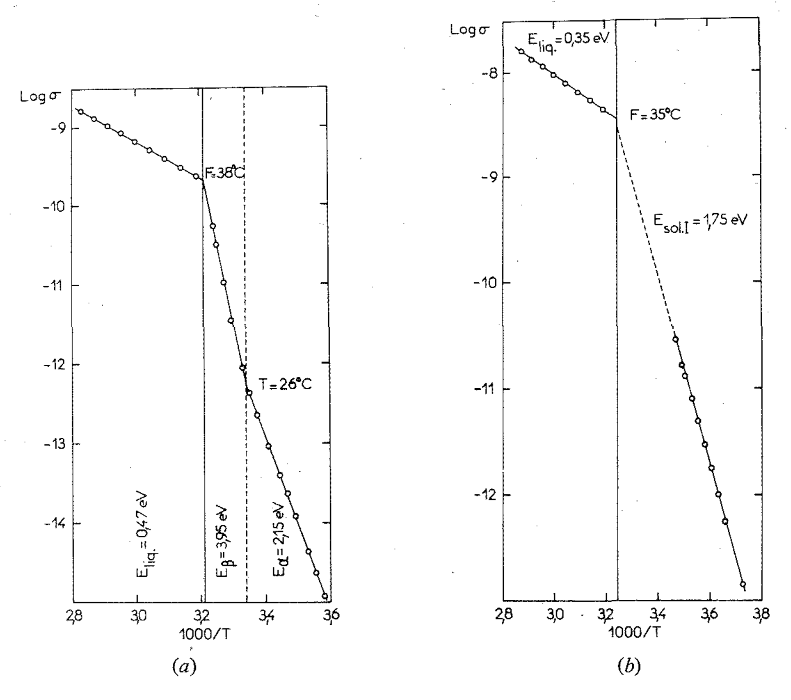


Fig. 2. — Variation, en fonction de la température, de la conductivité des nitroxydes **C** et **D**.

En ordonnée : logarithme décimal de la conductivité (exprimée en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$).
En abscisse : 1 000/T (exprimée en K^{-1}).
(*a*) Tanone **C**;
(*b*) Tétraméthyl-2.2.6.6, pipéridine-oxyde-1 **D**.

Il apparaît donc que la fusion des deux composés examinés n'entraîne pas de variation importante de leur résistivité électrique. Les deux états physiques se distinguent plutôt par l'énergie d'activation de conductivité qui est plus élevée pour le solide que pour le liquide.

Nitroxyde **C** (tanone) : F 38°C.

$$(\sigma_{38})_{\text{solide}} \# (\sigma_{38})_{\text{liquide}} = 2,1.10^{-10}\,\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1} \quad \text{à } 30\,\% \text{ près;}$$

$$E_\beta = 3,95\,\text{eV}; \qquad E_{\text{liq}} = 0,47\,\text{eV}.$$

Nitroxyde **D** : $F_I = 35°C$.

$$(\sigma_{35})_{\text{solide I}} = 3,0.10^{-9}\,\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1} \quad \text{à } 50\,\% \text{ près;}$$

$$(\sigma_{35})_{\text{liquide}} = 3,6.10^{-9}\,\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1} \quad \text{à } 50\,\% \text{ près;}$$

$$E_I = 1,75\,\text{eV}; \qquad E_{\text{liq}} = 0,35\,\text{eV}.$$

3. Commentaire et conclusion. — Les deux nitroxydes dont nous avons étudié les propriétés électriques présentent la particularité commune de fondre sans que leur

résistivité soit considérablement modifiée. Seule, l'énergie d'activation se trouve abaissée quand on passe du solide au liquide. Ce comportement est relativement exceptionnel et on ne le trouve antérieurement mentionné que dans le cas de la chlorpromazine ([7]).

Nous pensons que cette continuité dans la conductivité électrique est due au fait que la forme β du tanone correspond à une structure solide où les forces intermoléculaires sont relativement faibles et qui se rapproche donc de l'état liquide. Il en est vraisemblablement de même pour la variété I du nitroxyde **D** qui se distingue par son aptitude à la déformation.

(*) Séance du 1er octobre 1973.

([1]) J. A. BORNMANN, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 1691.
([2]) E. O. FORSTER, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 1021.
([3]) O. H. LEBLANC Jr, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 916.
([4]) A. PETIT, *Thèse de Spécialité*, Nancy, 9 juillet 1971.
([5]) A. PETIT et J. NÉEL, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 985.
([6]) A. PETIT et J. NÉEL, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1057.
([7]) F. GUTMANN et A. NETSCHEY, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2355.

Laboratoire
de Chimie physique macromoléculaire,
C. N. R. S.,
E. R. A. n° 23,
E. N. S. I. C.,
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Théorie de l'adsorption du benzène en phase liquide sur un gel de silice à partir de son mélange avec le cyclohexane.* Note (*) de MM. **Louis Robert** et **Zoubir Kessaissia**, présentée par M. Georges Champetier.

On a cherché à comparer l'isotherme d'excès expérimentale du benzène adsorbé à 20°C sur un gel de silice mésoporeux à partir de son mélange avec le cyclohexane à l'équation théorique précédemment établie, équation qui fait intervenir plusieurs paramètres thermodynamiques et structuraux. Par une méthode de calcul de minimisation par ordinateur, on montre que l'on obtient le meilleur accord pour un ensemble de valeurs de ces paramètres qui sont tout à fait compatibles avec les données expérimentales connues. Les résultats confirment la faible valeur de l'aire d'encombrement superficiel de la molécule de benzène adsorbée sur ce gel de silice.

La relation donnant X_A^s, fraction molaire dans la phase adsorbée, en fonction de X_A, fraction molaire dans la phase liquide, dans le cas où le mélange liquide binaire peut être considéré comme régulier et où le rapport des aires d'encombrement superficiel, $\omega = \sigma_A/\sigma_B$, est différent de 1, s'écrit [1] :

(1) $$\frac{X_A^s}{X_A}\left[\frac{1-X_A}{1-X_A^s}\right]^{\omega} = \exp\left[1-2X_A+(1-\omega)X_A^2\right]+a,$$

avec $a = N\,\sigma_A\,\Delta\gamma_i^0/RT$.

L'isotherme expérimentale fournit la quantité adsorbée en excès n_A^a, quantité qui est liée formellement à X_A^S par la relation

(2) $$\frac{n_A^a}{(n_A^s)^0} = \frac{\omega(X_A^s-X_A)}{1+(\omega-1)X_A^s}\,\frac{1}{1-X_A},$$

où $(n_A^s)^0 = a^0/N\,\sigma_A$ représente le nombre de moles de A adsorbées par 1 g du solide quand $X_A^s = 1$.

Nous avons déterminé expérimentalement l'isotherme d'excès à 20°C du benzène (composé A) à partir de son mélange avec le cyclohexane sur un gel de silice mésoporeux (gel « Davison » n° 62, de 370 m^2/g, traité à 150°C), en utilisant la méthode de contact ainsi que la méthode d'analyse frontale (*fig.* 1). Notons que les quantités de benzène adsorbées en excès par notre gel, ramenées au mètre carré de surface, sont nettement plus élevées que celles que l'on peut déduire des résultats expérimentaux de Lu et Lama [2], obtenus avec un gel de silice de 666 m^2/g (*fig.* 2).

Pour comparer l'isotherme expérimentale à l'expression théorique (1), on dispose de quatre paramètres : α, ω, a et $(n_A^s)^0$.

La valeur de α pour le mélange benzène-cyclohexane à 20°C, déduite du maximum d'énergie libre d'excès du mélange, est prise égale à 0,52. Les valeurs des trois autres paramètres ne sont connues qu'approximativement. Nous avons donc cherché à déterminer ces trois valeurs de manière à obtenir le meilleur accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques de n_A^a. Pour cela, on se donne une valeur de $(n_A^s)^0$ et on

cherche les valeurs de ω et de a qui amènent au minimum d'écart entre isotherme théorique et expérimentale. Ce calcul de minimisation à partir de deux variables dans un système d'équations implicites a été fait à l'aide d'un ordinateur par la méthode du simplex [9].

Les calculs ont été faits pour 10 valeurs de $(n_A^s)^0$, comprises entre 2,45 et 1,54 mmoles/g, ce qui correspond à des valeurs de σ_A comprises entre 25 Å^2 (molécule adsorbée de chant) et 40 Å^2 (molécule adsorbée à plat). Nous avons trouvé que l'écart quadratique moyen entre valeurs théoriques et valeurs expérimentales passe par un minimum pour

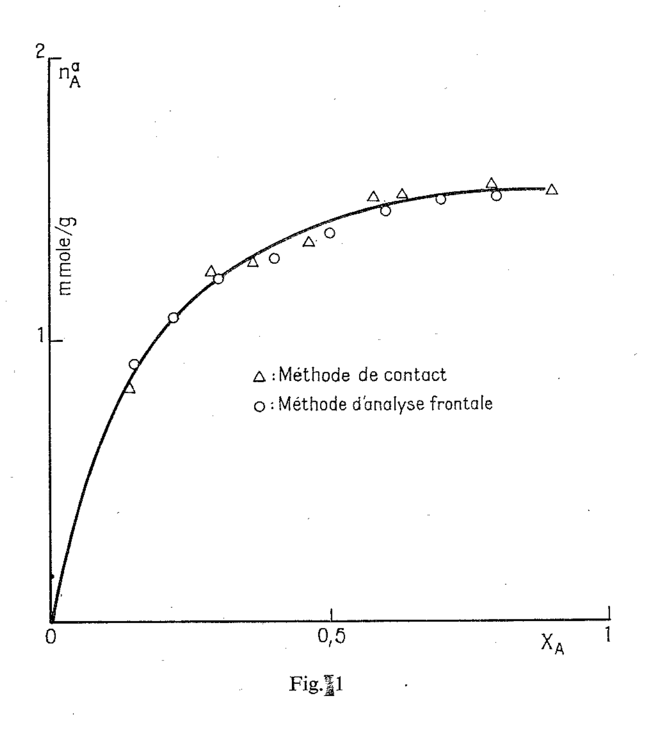


Fig. 1

$(n_A^s)^0 = 2{,}11$ mmoles/g. A cette valeur de $(n_A^s)^0$, s'associent les valeurs suivantes : $\omega = 0{,}803$ et $a = 1{,}447$.

Les valeurs de n_A^a, expérimentales et calculées, sont les suivantes (exprimées en mmole/g) :

X_A	0,15	0,22	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$(n_a^A)_{exp}$	0,91	1,08	1,21	1,32	1,40	1,46	1,50	1,52
$(n)_{A\,calc}^a$	0,90	1,08	1,22	1,33	1,41	1,45	1,49	1,51

Des valeurs de $(n_A^s)^0$, ω et a, on déduit :

$$\sigma_A = 29{,}1 \text{ Å}^2, \qquad \sigma_B = 36{,}3 \text{ Å}^2, \qquad \Delta\gamma_i^0 = 20{,}7 \text{ m J/m}^2.$$

La valeur de l'aire d'encombrement superficiel du benzène, 29,1 Å^2, confirme le résultat obtenu à partir du comportement des mélanges benzène-n alcane sur ce même gel de silice, c'est-à-dire que σ_A était au plus égal à 33 Å^2 [1].

La valeur de l'aire d'encombrement superficiel du cyclohexane, 36,3 Å^2, est tout à fait compatible avec la valeur que l'on peut calculer en supposant une molécule de forme quasi sphérique, soit 34 Å^2 environ.

La valeur de $\Delta\gamma_i^0$ (ou $\gamma_{SB}-\gamma_{SA}$) est tout à fait de l'ordre de grandeur de celle qui a été déduite des isothermes en phase gazeuse en appliquant la relation de Bangham ([4]).

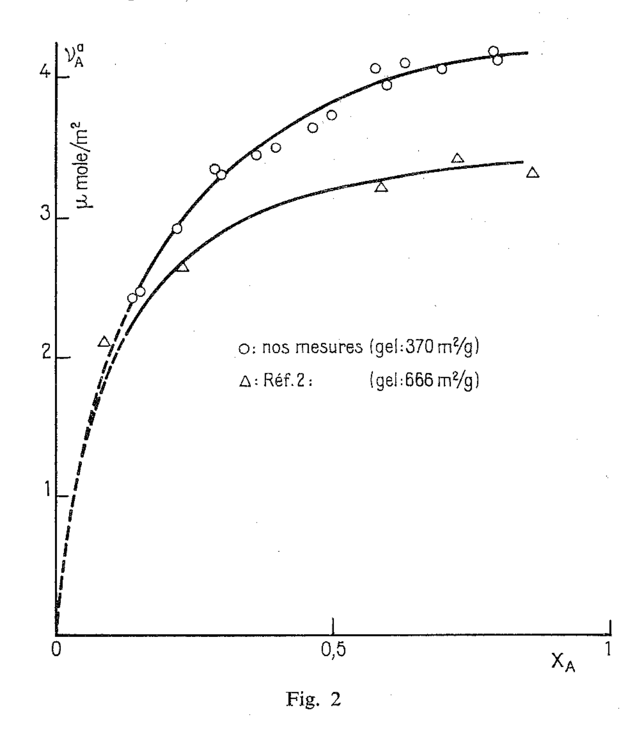


Fig. 2

Ainsi l'isotherme expérimentale d'adsorption du benzène à partir de son mélange avec le cyclohexane sur le gel de silice mésoporeux utilisé peut être très bien décrite par les relations théoriques (1) et (2) avec les valeurs numériques de α, $(n_A^a)^0$, ω et a indiquées plus haut. Ce résultat tend à confirmer les hypothèses sur lesquelles est fondée la relation théorique (1) [([1]), ([5])].

La valeur de l'aire d'encombrement superficiel du benzène montre que, sur le gel de silice utilisé, les molécules de benzène s'adsorbent avec le plan de leur noyau orienté presque perpendiculairement à la surface du gel.

(*) Séance du 29 octobre 1973.

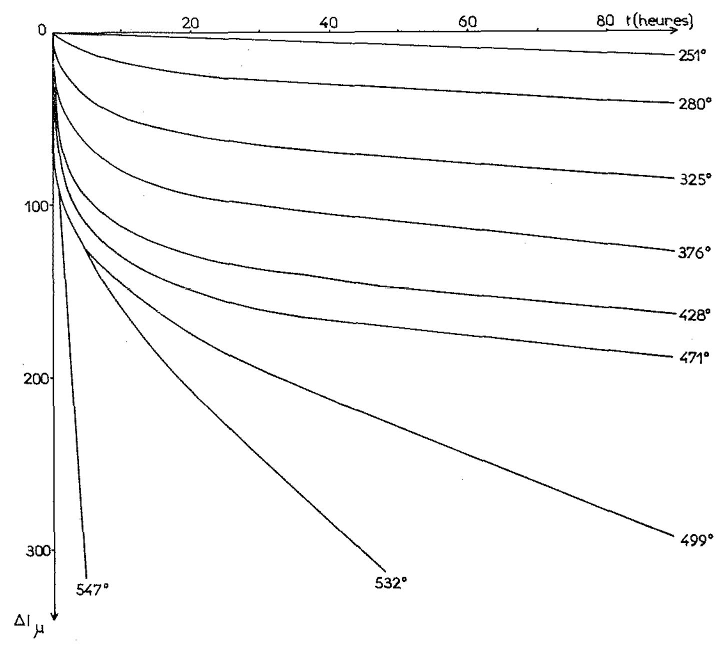
([1]) L. Robert et Z. Kessaissia, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1681.
([2]) B. C.-Y. Lu et R. F. Lama, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1967, p. 727.
([3]) J. A. Nedler et R. Mead, *Computer J.*, 1965, p. 308.
([4]) J. J. Van Voorhis, R. Craig et F. E. Bartell, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 1513.
([5]) L. Robert, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1057.

Faculté des Sciences,
Département de Chimie,
2, rue Didouche-Mourad,
Alger, Algérie.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Viscosité apparente de fibres de verre à des températures inférieures à la température de transition vitreuse.* Note (*) de Mmes **Geneviève Lambert** et **Micheline Prod'homme**, présentée par M. Ivan Peychès.

On a trouvé que la trempe énergique subie par des fibres de verre de 60 μm de diamètre moyen confère à leur structure une grande mobilité qui est observée dès la température de 250°C par la mesure de leur viscosité apparente.

On connaît l'importance du passé thermique du verre sur l'évolution de ses propriétés, en particulier dans la région de transformation.



Contraction isotherme en fonction du temps de fibres de verre soumises à l'action d'une contrainte de compression à différentes températures.

Les fibres minces de verre figées à partir du liquide sont un exemple d'un cas de trempe extrême. L'influence de cet état de trempe élevé sur certaines propriétés des fibres a déjà été étudié par l'une de nous ([1]) par analyse thermique différentielle.

Il nous a paru intéressant d'étudier également le comportement visqueux des fibres de verre et de le comparer à celui du même verre finement recuit, c'est-à-dire très bien stabilisé.

Nous avons choisi pour cette étude un verre d'optique crown ordinaire. La densité de ce verre est de 2,59 g/cm^3 et sa température de transition vitreuse T_g, déterminée d'après la variation dilatométrique, est de 540°C.

Ce verre a été refondu et les fibres de 60 μm de diamètre moyen ont été étirées à partir du verre liquide. Leur densité est alors beaucoup plus faible que celle des échantillons recuits, elle est de 2,55 g/cm^3 et indique une structure moins compacte.

La variation isotherme de la viscosité des échantillons recuits et celles de fibres groupées en faisceau dans un tube de silice a été déterminée en fonction du temps, par une méthode déjà décrite ([2]).

Les expériences consistent à mesurer la déformation isotherme des échantillons sous l'effet d'une contrainte de compression uniaxiale. Celle-ci était voisine de 5.10^6 dynes/cm^2 dans toutes les expériences. A partir de la vitesse de déformation, on calcule la viscosité d'après la formule

$$\eta = \frac{\sigma}{3 \times (dl/l\,dt)},$$

où σ désigne la contrainte, l est la longueur de l'échantillon et dl/dt sa vitesse de déformation.

Le domaine de température étudié s'étend de 250 à 575°C, c'est-à-dire débute à des températures très inférieures à la température T_g et se prolonge un peu au-dessus.

Les résultats montrent que les fibres présentent à température constante une contraction qui diminue progressivement en fonction du temps. Sur la figure nous avons porté l'évolution de cette contraction à différentes températures, à partir de 250°C, pendant 90 h.

Le tableau donne, à différentes températures, les valeurs de la viscosité apparente des fibres de verre, au début et à la fin de l'isotherme, ainsi que les valeurs de la viscosité du verre recuit.

TABLEAU

Température (°C)	Fibres [log η (poises)] 0 à 1 h	70 à 90 h	Verre recuit [log η (poises)]
251	15,3	15,3	–
280	13,9	15,1	–
325	13,2	14,9	–
376	13	14,9	–
428	12,7	14,9	–
471	12,6	14,9	15
499	12,6	14,2 (*)	14,2
532	12,6	13,2 (**)	13
547	12,4	–	12,3
575	–	–	11,2

(*) Valeur obtenue de 40 à 90 h.
(**) Valeur obtenue de 10 à 15 h.

Nous remarquons que la viscosité initiale des fibres est anormalement faible aux basses températures. En considérant seulement la déformation obtenue pendant la première heure, on obtient une viscosité de $10^{15,3}$ Po à 251°C et de $10^{12,7}$ Po à 428°C, alors que le même verre recuit a une viscosité de 10^{15} Po à 471°C.

On peut penser que cette viscosité initiale très faible est due à la structure lâche des fibres de verre qui permet leur densification même à ces basses températures; la contraction qui en résulte s'ajoute à la contraction provoquée par la contrainte appliquée.

Lorsque la densification de la fibre de verre est terminée, sa densité et sa viscosité doivent être constantes et avoir la même valeur que celle du verre recuit.

Sur le tableau nous voyons que la viscosité des fibres, à la fin des isothermes, n'est pas toujours égale à celle du verre recuit. Il est vraisemblable qu'aux températures les plus basses, la densification n'est pas terminée en 90 h mais la variation de la vitesse de déformation est alors très faible dans les conditions expérimentales choisies. Au-dessus de 470°C, la viscosité de la fibre est identique à celle du verre recuit après des intervalles de temps qui diminuent lorsque la température croît. Enfin à 547°C, dès le début de l'isotherme, la viscosité de la fibre est la même que celle du verre recuit.

Les résultats présentés sur le tableau montrent aussi que la viscosité initiale des fibres de verre varie très peu en fonction de la température. Pour une variation de 300° (de 250 à 550°C), la viscosité des fibres est à peine 1 000 fois plus faible, alors que pour une variation de 100° (de 475 à 575°C), la viscosité du verre recuit est à peu près 10 000 fois plus faible.

En effet, les fibres figées à une température élevée gardent une viscosité faible de l'ordre de $10^{12,6}$ Po; cette viscosité correspond à une structure suffisamment lâche pour qu'une variation de température ait alors peu d'influence sur elle.

Cette étude montre que la trempe très énergique que subissent les fibres de verre confère à leur structure une grande mobilité à basse température. Les phénomènes de relaxation peuvent donc avoir lieu à des températures beaucoup plus basses que T_g. Ces résultats sont en accord avec ceux de Pye et Knox ([3]) qui ont observé sur des sphérules de verre fortement trempés, une augmentation importante de la densité au cours de traitements isothermes, à des températures assez basses.

(*) Séance du 12 novembre 1973.

([1]) G. Dusollier et J. Robredo, *Verres et Réfract.*, 24, n° 2, 1970, p. 63.
([2]) M. Prod'homme, *Verres et Réfract.*, 22, n° 6, 1968, p. 614.
([3]) L. D. Pye et J. S. Knox, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 56, n° 2, 1973, p. 103.

Laboratoire des Verres,
C. N. R. S.,
5, *boulevard Pasteur,*
75015 *Paris.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Mécanismes d'oxydation de l'éthane à basse température et dans la zone du coefficient négatif.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Déchaux** et **Stanislas Antonik**, présentée par M. Paul Laffitte.

Mise en évidence du pic d'arrêt de basse température de l'éthane et étude des mécanismes d'oxydation en absence et en présence de brome. L'addition de brome conduit à une promotion du mécanisme L_1 de basse température, mais n'a pas d'effet sur le mécanisme de haute température. L'étude du coefficient négatif de l'éthane, avec et sans adjonction de brome, montre que malgré ses particularités liées à la très faible importance du mécanisme L_2, cet hydrocarbure répond à une théorie générale émise antérieurement.

Dans la zone d'oxydation de basse température, seul l'éthane a été peu étudié, à cause de certaines difficultés expérimentales, inhérentes à sa faible réactivité. Néanmoins l'existence d'un mécanisme de basse température est connue depuis 1937 ([1]), ainsi que la présence d'un coefficient négatif de température ([2]). Par la suite Knox et Norrish ([3])

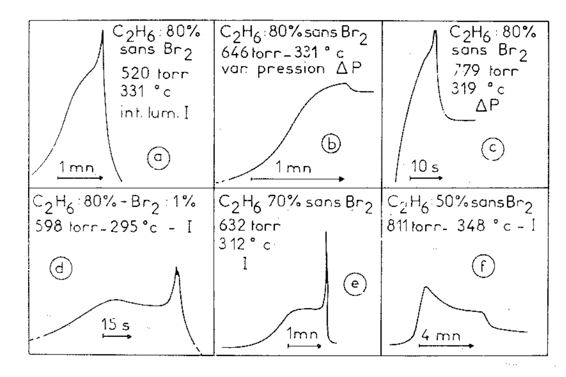


Fig. 1

ont montré que cet hydrocarbure donnait naissance à des flammes froides. A la suite d'études effectuées avec des mélanges néopentane-éthane ([9]) il nous est apparu que la réactivité de l'éthane à basse température était essentiellement liée à l'existence d'un mécanisme L_1 ([4]). Il nous a donc semblé intéressant de poursuivre ces études, étant donné les particularités de cet hydrocarbure, afin de tester la validité de mécanismes généraux précédemment proposés [([4]), ([5])].

Les expériences ont été réalisées dans deux réacteurs cylindriques en « pyrex ». Le premier, de volume 660 ml, a été utilisé pour les essais sans additif (un volume aussi important étant nécessaire pour observer une réaction) ; le second, dont le volume est de 100 ml, a été utilisé lors d'expériences en présence de brome. L'avancement de la réaction est suivi par mesure de l'effet de pression et de l'effet lumineux.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — 1° *Mise en évidence du « pic d'arrêt » de basse température.* — Jusqu'à présent le « pic d'arrêt » de basse température de l'éthane n'avait pas été détecté. Nous l'avons obtenu pour un mélange contenant 80 % d'éthane et 20 % d'oxygène. Du point de vue lumineux il se présente sous forme d'un pic important, analogue à celui des autres alcanes (*fig.* 1 *a*); par contre les enregistrements d'effet de pression

font apparaître une allure très particulière, à savoir une chute de pression importante (*fig.* 1 *b*); un enregistrement obtenu sous forte sensibilité montre que cette chute est brutale, et précédée d'une pulsation de pression importante (*fig.* 1 *c*).

Si on ajoute du brome au mélange réactionnel, il se produit une perturbation considérable et le mélange devient très réactif. En effet la réaction a lieu alors avec une période

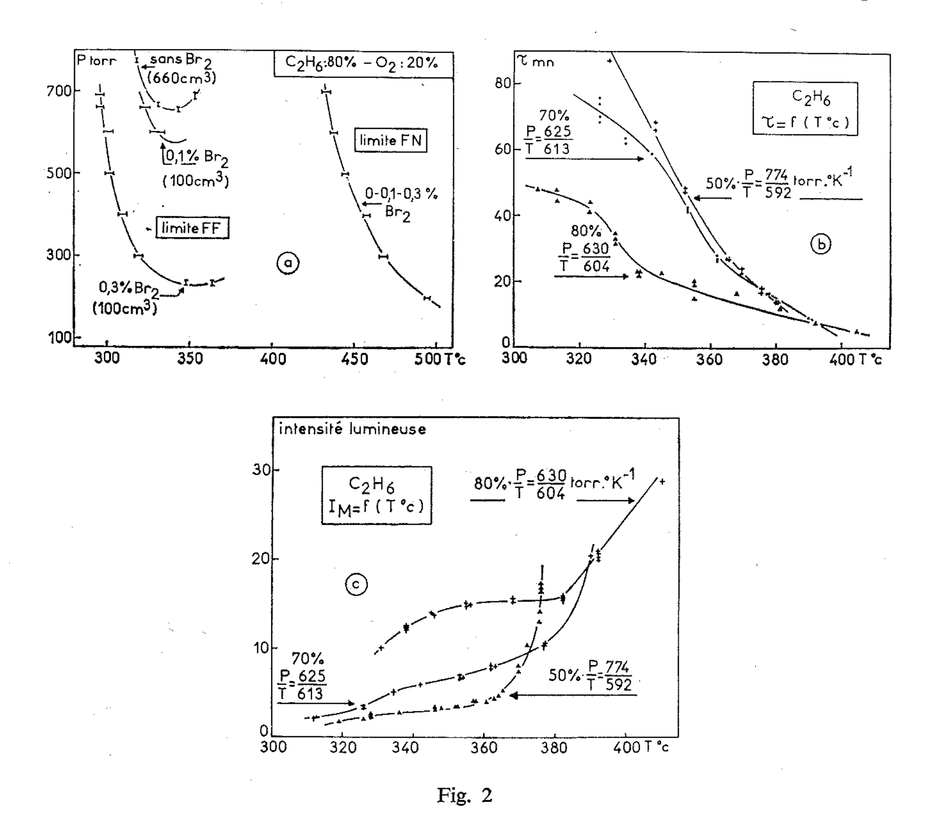


Fig. 2

d'induction courte (de l'ordre de la minute), alors qu'en absence d'additif elle est jusqu'à 100 fois plus longue. Le pic d'arrêt ainsi obtenu a une allure analogue (*fig.* 1 *d*).

A 70 % en éthane et sans additif, le pic d'arrêt a le même aspect (*fig.* 1 *e*); par contre à 50 % sa zone d'existence est très réduite, et il apparaît seulement sous la forme d'une diminution brutale de l'émission lumineuse (*fig.* 1 *f*).

2° *Influence du brome sur les limites de flammes froides* (*FF*) *et de flamme normale* (*FN*). — Le brome se révèle avoir un effet promoteur important à basse température. On le constate sur la figure 2 *a*, qui représente la position relative de trois limites d'explosions froides obtenues pour la concentration de 80 % en éthane. Il faut noter que le brome est sans effet sur la limite de flamme normale.

3° *Coefficient négatif de température.* — Sur la figure 2 *b* sont reportées les courbes donnant les variations de la période d'induction en fonction de la température pour les mélanges à 80, 70 et 50 % d'éthane, sans additif. On obtient simplement une décroissance

continue, ne permettant pas de localiser un coefficient négatif. Le méthane a un comportement analogue (6).

La figure 2 *c* représente les courbes de variation de l'émission lumineuse maximale de la réaction en fonction de la température; on constate l'existence de points d'inflexion sur les courbes. Notons que dans le cas de l'éthane, Knox et Norrish (3) ont obtenu des courbes de vitesse maximale et d'effet thermique maximal passant par un extrémum net. Il faut remarquer que plus la concentration en hydrocarbure est grande, plus le coefficient négatif est marqué (*fig.* 2 *c*), ce qui est l'inverse du comportement obtenu avec le butane (5), les alcanes de C_3 à C_5 (7) et jusqu'en C_{16} (8).

La figure 3 *a* montre que l'addition de 0,1 % de brome fait apparaître un coefficient négatif plus important.

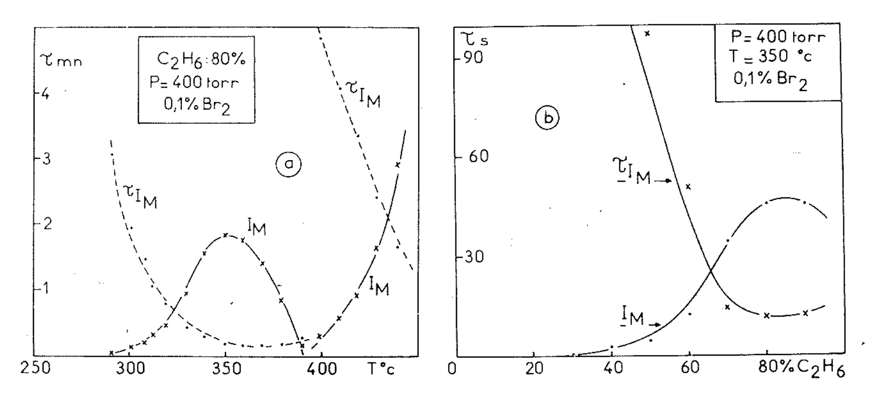


Fig. 3

Interprétation des résultats. — D'après nos travaux antérieurs [(4), (9)], l'éthane se caractérise par un mécanisme L_1 très marqué, et un mécanisme L_2 pratiquement inexistant. Rappelons que le mécanisme L_1 est caractérisé par la réaction de ramification $RO_2^{\cdot} + AH \rightarrow RO_2H \rightarrow$ ramification, où AH est un donneur d'hydrogène de type aldéhydique ou éthylénique. La prépondérance du mécanisme L_1 est d'ailleurs illustrée sur la figure 3 *b*, où on note l'absence de réactivité pour des concentrations en éthane inférieures à 30 % (le mécanisme L_1 étant favorisé par les fortes concentrations en hydrocarbure). Nos résultats antérieurs (5) ont montré que dans le cas d'un hydrocarbure pour lequel les mécanismes L_1 et L_2 sont d'importances comparables, le coefficient négatif est d'autant plus marqué que le mécanisme L_2 est intense (mécanisme caractérisé par la ramification $AO_2^{\cdot} + AH \rightarrow AO_2H \rightarrow$ ramification). Ceci est aussi vérifié pour les alcanes de C_3 à C_{16} [(7), (8)]. Si on compare l'éthane au propane ou au butane il a un comportement normal car son coefficient négatif est comme prévu comparativement très faible. Par contre il semble se comporter anormalement lorsqu'on fait varier sa concentration (*fig.* 2 *c*) mais ceci s'explique par le fait que le mécanisme L_2 est négligeable. En effet, toute diminution de la concentration en éthane (à partir d'une valeur optimale élevée) conduit à la disparition du mécanisme de basse température, ce qui entraîne une importance plus faible du coefficient négatif. L'addition de brome conduit à la formation de bromure d'hydrogène, lequel favorise le mécanisme L_1 sans modifier l'importance du mécanisme de haute température [(4), (9), (10)]. L'importance du coefficient négatif augmente donc.

Les résultats obtenus montrent donc que l'éthane, malgré ses particularités liées à l'absence d'un mécanisme L_2, semble répondre aux mécanismes généraux que nous proposons. Des résultats analytiques viendront compléter cette étude.

(*) Séance du 29 octobre 1973.

(1) D. T. A. Townend, *Chem. Rev.*, 21, 1937, p. 259.
(2) N. M. Chirkov et S. G. Entelis, *J. Phys. Chem. USSR*, 22, 1948, p. 930.
(3) J. H. Knox et R. G. W. Norrish, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 928.
(4) S. Antonik et M. Lucquin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4043.
(5) J. C. Déchaux, J. L. Flament et M. Lucquin, *Comb. and Flame*, 17, 1971, p. 205.
(6) J. Egret, L. R. Sochet et M. Lucquin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2205; J. Montastier, *Thèse*, Lille, 1973.
(7) J. C. Déchaux, Résultats à paraître.
(8) L. Delfosse, *Thèse*, Lille, 1973, C. N. R. S. AO 8147.
(9) S. Antonik et M. Lucquin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2271.
(10) S. Antonik et M. Lucquin, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 869.

Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CATALYSE HÉTÉROGÈNE. — *Cinétique de la décomposition de l'hydrazine sur des catalyseurs* Pt-Al_2O_3 *et* Ir-Al_2O_3. Note (*) de MM. **Raymond Maurel**, **Jean-Christophe Menezo** et **Joël Barrault**, transmise par M. Marcel Prettre.

On a étudié la cinétique de la décomposition catalytique de l'hydrazine sur Pt-Al_2O_3 et Ir-Al_2O_3. L'ordre en hydrazine est égal à zéro. L'hydrogène et l'ammoniac ont un faible effet inhibiteur mais ne modifient pas la sélectivité pour les deux réactions parallèles de décomposition en azote et hydrogène ou en ammoniac et azote. On montre que ces résultats sont en désaccord avec les mécanismes de réaction couramment admis.

Nous avons publié récemment [1] les résultats d'une étude de l'activité et de la sélectivité des métaux du groupe VIII et du groupe I_b pour la décomposition catalytique de l'hydrazine :

(I) $$N_2H_4 \rightarrow N_2+2H_2,$$

(II) $$3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3+N_2$$

et montré que pour des températures allant de 50 à 150 °C la plupart de ces métaux donnent principalement la réaction (II), tandis que platine, palladium et rhodium conduisent surtout à la réaction (I).

Nous avons étudié avec plus de détail et reporté ci-après l'effet des paramètres cinétiques habituels sur cette réaction, dans le cas de deux métaux représentatifs de chacun de ces groupes, le platine et l'iridium. Ces métaux sont déposés à très faible teneur, respectivement 0,025 et 0,010 % sur une alumine d'aire très faible (Alumine « Péchiney », type T. G., de granulométrie 24-27 AFNOR). Comme précédemment [1] la réaction est effectuée en réacteur à flux, en phase gaz et à des températures comprises entre 50 et 200 °C.

En faisant varier la pression partielle d'hydrazine de 10 à 30.10^{-3} atm on trouve que l'ordre en hydrazine est égal à zéro sur les deux catalyseurs quelle que soit la température (60, 80, 100, 120 et 150 °C). Du reste, le taux de conversion est proportionnel au temps de contact jusqu'à une conversion très élevée, ce qui suppose un ordre nul ou faible pour l'hydrazine et tous les produits de réaction. Les travaux antérieurs sur la décomposition de l'hydrazine par les catalyseurs métalliques ont été effectués dans des conditions différentes. Il n'est donc pas surprenant de trouver des résultats relativement divergents. Ainsi en réacteur statique et en phase gazeuse il a été mesure un ordre nul en hydrazine sur chrome, manganèse, fer, tungstène, rhénium et osmium [2] mais aussi 1,3 et 2 sur fer et nickel [3]. En phase liquide l'ordre est 1 sur iridium et rhodium [4]. En phase gazeuse, mais en réacteur chromatographique, il serait égal à 1 sur iridium [5].

L'effet des produits de la réaction est difficile à déterminer quantitativement avec notre montage où l'analyse en sortie porte seulement sur l'hydrogène et l'azote. Aussi sans préciser exactement l'ordre de réaction (compris entre 0 et — 0,2) nous dirons seulement que : l'azote est sans effet sur la réaction, l'hydrogène a un faible effet inhibiteur mais ne modifie quasiment pas la sélectivité pour les deux réactions (I) et (II); l'ammoniac présente un effet inhibiteur sur iridium à toute température tandis que sur platine cet effet ne se mani-

feste qu'au-dessus de 140 °C. De même la sélectivité est peu affectée par NH_3, mais comme dans le cas de l'hydrogène on observe une très légère diminution de la sélectivité pour la réaction (I).

La température a un effet marqué sur la sélectivité comme le montre la figure 1 qui donne le pourcentage Y de décomposition de l'hydrazine selon la réaction (I) en fonction de la température. On voit que la réaction (II) devient prépondérante sur platine, comme sur iridium, au-delà de 120 à 140 °C.

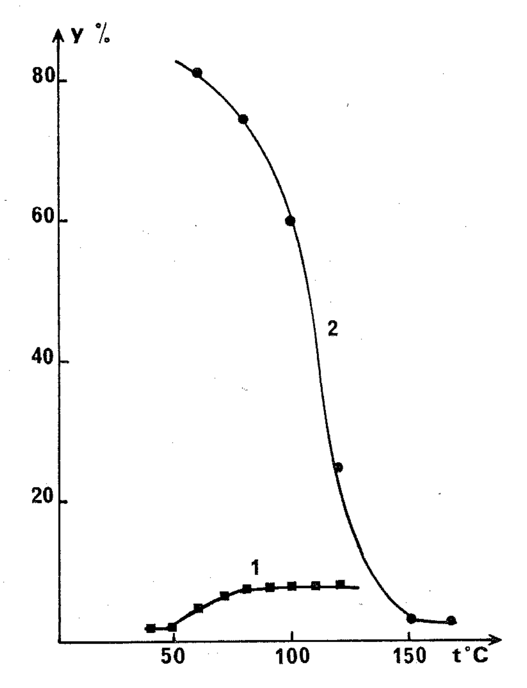


Fig. 1. — Variation de la sélectivité Y [% de décomposition selon la réaction (I)] avec la température sur Ir/Al_2O_3 (1) et Pt/Al_2O_3 (2).

Les énergies apparentes d'activation sont pour la réaction globale : platine, 17 kcal-mole^{-1}; iridium, 12 kcal-mole^{-1}. Ces valeurs sont proches, tout du moins pour l'iridium, de celles trouvées en phase liquide par Sayer [4] d'une part et Santacesaria et coll. d'autre part [5]. Si l'on considère formellement que la réaction globale résulte des deux réactions parallèles (I) et (II) on trouve les énergies d'activation suivantes :

pour la réaction (I) : platine, 13 kcal-mole^{-1}; iridium, 17 kcal mole^{-1};
pour la réaction (II) : platine, 20 kcal-mole^{-1}; iridium, 10 kcal-mole^{-1}.

On interprète habituellement cette réaction complexe soit en invoquant deux réactions consécutives de décomposition de l'hydrazine en ses éléments puis d'hydrogénolyse de l'hydrazine par l'hydrogène ainsi produit [[2], [6]], soit en supposant que les deux réactions (I) et (II) sont parallèles et indépendantes, la seconde étant alors trimoléculaire [7]. D'autres schémas sont possibles, par exemple : réaction (I) suivie de synthèse d'ammoniac ou réaction (II) suivie de décomposition de l'ammoniac. Mais nous pouvons les écarter

car nous n'avons pas observé de décomposition ou de synthèse de NH_3 dans les mêmes conditions.

L'ordre nul en hydrazine impose d'admettre que la réaction est précédée par une adsorption rapide et que la surface est totalement recouverte. L'effet inhibiteur de H_2 et NH_3 montré sur la figure 2, serait alors dû à une adsorption de ces produits sur les mêmes

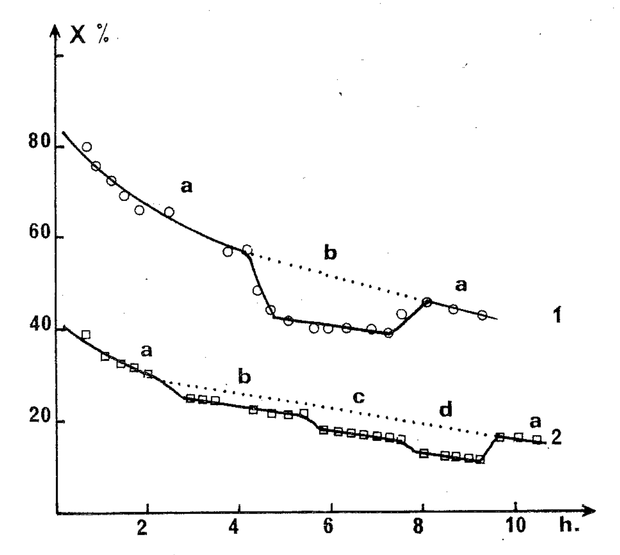


Fig. 2. — Effet inhibiteur des produits de la réaction :

Évolution du taux de décomposition (X) en fonction du temps de travail :

(1) 1 g de Pt/Al_2O_3 à 0,025 %; $t = 83°C$; Po (N_2H_4) = $14,4.10^{-3}$ atm; $p(H_2) = 0$ (*a*), $4,2.10^{-3}$ atm (*b*).

(2) 0,5 g, de Ir/Al_2O_3 à 0,01 %, $t = 110°C$; Po (N_2H_4) = $18,3.10^{-3}$ atm; $p(NH_3) = 0$ (*a*), $10,1.10^{-3}$ atm (*b*), $24,4.10^{-3}$ atm (*c*), 47.10^{-3} atm (*d*).

sites que l'hydrazine comme cela a été montré sur iridium ([8]), le choix entre la réaction (I) et (II) qui gouverne la sélectivité se produisant alors dans une étape postérieure, étape dans laquelle H_2 et NH_3 interviendraient peu, puisqu'ils ne provoquent qu'une faible variation de sélectivité.

Ces résultats sont en désaccord avec le mécanisme qui fait intervenir pour la réaction (II) l'hydrogénolyse de l'hydrazine, car cette réaction devrait être favorisée en présence d'hydrogène. Ils sont également en désaccord avec un mécanisme de réaction trimoléculaire pour la réaction (II) dont la vitesse devrait être considérablement diminuée en présence d'hydrogène ou d'ammoniac, dont l'adsorption abaisse la concentration superficielle de l'hydrazine. Dans les deux cas on devrait voir augmenter la sélectivité pour la réaction (I), ce qui n'est pas observé.

Aucun des mécanismes de réaction avancés jusqu'ici ne permet donc d'interpréter ces résultats cinétiques. Nous poursuivons le travail sur ce sujet avec l'espoir de préciser les étapes successives de la réaction.

(*) Séance du 5 novembre 1973.

(1) R. MAUREL, J. C. MENEZO et J. BARRAULT, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 1221.
(2) J. VOLTER et G. LIETZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 366, 1969, p. 191.
(3) D. FATU et E. SEGAL, *An. Univ. Bucaresti chim.*, 19, 1970, p. 61 et 121.
(4) K. M. C. DAVIS et C. F. SAYER, *J. Chem. Soc.*, *Faraday Trans.*, 68, n° 1, 1972, p. 1884; C. F. SAYER, *A. I. A. A. Paper*, 1970, n° 70606.
(5) E. SANTACESARIA, L. GIUFFRE et D. GELOSA, *Riv. Combust.*, 24, 1970, p. 101.
(6) K. AIKA, T. OHHATA et A. OZAKI, *J. Catal.*, 19, 1970, p. 140.
(7) M. SZWARC, *Proc. Royal Soc.*, A 198, 1949, p. 267.
(8) J. P. CONTOUR et G. PANNETIER, *J. Catal.*, 24, 1972, p. 434.

Groupe de Recherches
sur la Catalyse en Chimie organique,
E. R. A. n° 371,
Université de Poitiers,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86022 *Poitiers.*

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur les gaz dégagés par la pyrolyse de diverses matières plastiques à* 1 000 °C. Note (*) de M. **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Paul Laffitte.

Dans les conditions décrites, les 19 matières plastiques étudiées libèrent entre 500 l et 1 m^3 de gaz par kilogramme. Les volumes d'hydrogène et de méthane sont particulièrement élevés dans tous les cas. De plus, les polymères azotés dégagent des quantités importantes d'acide cyanhydrique et, parfois, d'oxyde de carbone qui confèrent à ces mélanges gazeux une haute toxicité.

La pyrolyse des matières plastiques a été l'objet de nombreux travaux en vue de définir des méthodes d'identification ou de connaître la composition des gaz dégagés et celle des condensats après refroidissement [(1) à (4)]. Des études ont également été faites en présence d'air, d'oxygène ou de composés oxygénés [(5), (6)]. Cependant, les conditions expérimentales adoptées par les divers auteurs sont trop différentes les unes des autres pour qu'une simple comparaison soit possible entre les résultats obtenus à partir des diverses matières plastiques étudiées. Il nous a semblé que la pyrolyse à 1 000°C en absence d'oxygène constituerait une base de réflexion sur les dangers relatifs à ces polymères lorsqu'ils sont brusquement soumis à une température élevée. D'autant plus que la mise en place de certains d'entre eux dans l'habitation comporte leur isolement total ou partiel de l'air ambiant.

Les matières plastiques qui font l'objet de cette Note sont les suivantes : polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polyuréthannes alvéolaires (souples et rigides), polyamides (6, 6-6, 6-10 et 11), polyacrylonitrile et associés [polyacrylonitrile + styrène et polyacrylonitrile + butadiène + stryrène (7)]. Les polyuréthannes alvéolaires examinés résultaient de différentes combinaisons en présence de divers additifs. Ils sont désignés par les lettres A à E (souples) et F à I (rigides) qui correspondent à des matériaux dont les compositions ont été données, en 1972, dans un Mémoire précédent (6).

Le mode opératoire expérimental comporte l'introduction en 15 mn d'une prise d'essai de l'ordre de 0,2 g, exactement pesée, dans un tube en silice préalablement sous vide et chauffé à 1 000°C sur une longueur de 20 cm environ. Dés l'obtention d'une pression constante, les gaz sont extraits par une trompe de Sprengel. Ils sont ainsi isolés des condensats et des suies, ensuite analysés par spectrométrie de masse après en avoir mesuré leur volume sur la cuve à mercure.

La composition centésimale (en volume) des gaz est donnée dans les tableaux I, II et III.

L'examen de ces tableaux montre que l'hydrogène est le constituant principal et que les hydrocarbures sont surtout représentés par le méthane et l'éthylène, mais que les autres hydrocarbures constituent une somme non négligeable. D'autre part, les matières plastiques azotées libèrent toutes de l'acide cyanhydrique dont la teneur peut atteindre plus de 35 % à partir du polyacrylonitrile — ainsi que de l'oxyde de carbone dans le cas des polyuréthannes.

De plus, les volumes des principaux constituants ont pu être calculés en tenant compte du volume total des gaz (à 0°-760 mm de mercure). Les valeurs ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau IV.

Cet ensemble de résultats conduit aux observations suivantes :

— le volume gazeux total à 1 000°C peut dépasser le mètre cube par kilogramme pour les polyéthylène et polypropylène, être de l'ordre de 900 l/kg pour les polyamides

TABLEAU I

Composition centésimale des gaz dégagés à 1 000°C par les polyéthylène (P. E.), polypropylène (P. P.), polystyrène (P. S.) et les polyamides 6, 6-6, 6-10 et 11

	P. E.	P. P.	P. S.	6	6-6	6-10	11
HCN	–	–	–	5,9	12,1	10,0	9,1
H_2	53,3	50,7	71,7	43,7	44,6	39,6	56,1
CH_4	41,2	43,8	22,3	21,0	21,2	28,5	26,8
C_2H_6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
C_3H_8	–	–	–	0,1	0,1	0,1	Traces
C_2H_4	3,2	3,1	2,7	11,2	5,1	7,5	2,7
C_3H_6	Traces	Traces	Traces	0,1	0,2	0,2	0,2
C_2H_2	1,2	0,9	0,7	–	0,1	–	0,8
Benzène	0,9	1,4	2,3	0,6	0,7	0,7	0,9
Toluène	Traces	Traces	Traces	–	–	Traces	–
CO_2	0,1	Traces	0,2	1,8	3,3	2,4	0,3
CO	–	–	–	15,6	12,5	10,8	3,0

TABLEAU II

Composition centésimale des gaz dégagés à 1 000°C par des polyuréthannes alvéolaires (souples de A à E, rigides de F à I)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
HCN	3,8	2,9	4,1	0,7	3,4	9,2	7,6	8,8	7,6
H_2	34,4	34,2	35,8	33,1	30,9	33,5	38,8	43,8	43,2
CH_4	27,7	28,0	26,6	26,6	27,1	20,6	19,7	19,6	17,3
C_2H_6	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
C_3H_8	Tr.	–	–	–	–	–	–	Tr.	–
C_2H_4	1,3	2,5	1,4	6,0	–	0,9	1,2	1,0	0,4
C_3H_6	0,1	0,1	Tr.	0,1	0,1	0,1	0,1	Tr.	0,1
C_2H_2	0,6	0,5	0,8	–	1,1	0,5	1,1	0,6	0,8
Benzène	0,9	0,6	0,9	0,7	0,2	0,7	0,6	1,5	0,8
Toluène	–	–	–	–	–	–	Tr.	–	Tr.
CO_2	2,1	1,2	3,3	2,2	2,7	6,9	11,1	12,9	10,6
CO	28,9	29,7	26,9	30,4	34,3	27,4	19,6	11,7	19,1

TABLEAU III

Composition centésimale des gaz dégagés à 1 000°C par le polyacrylonitrile, le polyacrylonitrile-styrène (A.S.) et le polyacrylonitrile-butadiène-styrène (A. B. S.)

	Polyacrylonitrile	A. S.	A. B. S.
HCN	35,9	9,0	7,2
H_2	42,6	70,9	69,6
CH_4	18,4	15,3	20,1
C_2H_6	Traces	Traces	–
C_3H_8	–	–	Traces
C_2H_4	0,8	1,9	0,2
C_3H_6	0,2	Traces	0,1
C_2H_2	0,8	0,8	0,9
Benzène	0,5	2,1	1,5
Toluène	Traces	–	–
CO_2	Traces	Traces	Traces
CO	0,8	–	–
NH_3	–	–	0,4

TABLEAU IV

Volumes de gaz dégagés, en litres par kilogramme, exprimés à 0°-760 mm de mercure

	Volume total	HCN	H_2	CH_4	C_2H_4	Hydro-carbures divers	CO
Polyéthylène	1062	–	566	437	34	23	–
Polypropylène	1028	–	521	450	32	25	–
Polystyrène	497	–	356	111	13	15	–
Polyamide 6	915	54	400	192	102	8	142
» 6-6	845	103	377	179	43	10	106
» 6-10	832	82	329	237	62	10	90
» 11	894	81	501	239	24	18	27
Polyuréthanne A	944	36	325	232	12	17	273
» B	921	27	315	258	21	14	274
» C	909	37	325	242	13	17	245
» D	907	6	300	241	54	9	276
» E	939	32	290	254	–	15	323
» F	721	66	241	149	6	14	198
» G	596	45	231	117	7	12	116
» H	513	45	225	101	5	11	60
» I	578	44	250	100	2	10	110
Polyacrylonitrile	524	188	223	96	4	12	–
A. S	598	54	424	91	11	17	–
A. B. S	756	54	526	152	2	20	–

et polyuréthannes alvéolaires souples, être compris entre 500 et 900 l/kg environ pour les autres polymères étudiés;

— les volumes d'hydrogène et de méthane dégagés doivent attirer l'attention si l'on prend en considération les limites inférieures d'inflammabilité de ces mélanges;

— les volumes d'acide cyanhydrique et d'oxyde de carbone dégagés par kilogramme, confèrent une haute toxicité aux gaz obtenus dans ces conditions, à partir des polyamides, des polyuréthannes alvéolaires et, tout particulièrement, du polyacrylonitrile seul ou associé.

Cette étude, pour laquelle la température de 1 000°C a été choisie arbitrairement, mériterait vraisemblablement d'être complétée en effectuant la pyrolyse en absence d'oxygène à des températures inférieures. C'est dans cette voie que nos recherches seront poursuivies.

(*) Séance du 19 novembre 1973.

(1) S. L. Madorsky, *Thermal Degradation of Organic Polymers*, Wiley, Interscience, New-York, 1964.
(2) B. Groten, *Anal. Chem.*, 36, 1964, p. 1296.
(3) A. S. Kenyon, *Tech. Methods Polym. Eval.*, 1, 1966, p. 217-234.
(4) M. Chaigneau, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1639 et 276, série C, 1973, p. 1625.
(5) G. Le Moan et M. Chaigneau, *Ann. Pharm. franç.*, 27, 1969, p. 97; 28, 1970, p. 39; 29, 1971, p. 259.
(6) M. Chaigneau et G. Le Moan, *Ann. Pharm. franç.*, 28, 1970, p. 41; 28, 1970, p. 417; 30, 1972, p. 409.

(7) Le polyacrylonitrile + styrène contenait 20,6 % d'acrylonitrile et le polyacrylonitrile + butadiène + styrène 22,0 % d'acrylonitrile et 19,0 % de butadiène. Ces échantillons nous ont été délivrés par la Société « Rhône-Progil ».

Équipe de Recherche n° 42,
Service d'Analyse des Gaz du C. N. R. S.,
4, avenue de l'Observatoire,
75270 Paris-Cedex 06.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Étude magnétique et magnétooptique de quelques monochlorotrialcoxytitane* TiCl $(OR)_3$ *monomères et associés.* Note (*) de M. **Robert Choukroun**, Mmes **Simone Viguier-Castillo** et **Danièle Gervais**, transmise par M. Fernand Gallais.

On a pu mettre en évidence l'existence de composés monomères, dimères et trimères et la variation de la rotation magnétooptique du groupement central en fonction du degré d'association apporte des arguments en faveur de la pentacoordinence des édifices dimères. Par ailleurs, le signe de la susceptibilité magnétique et celui de l'effet Faraday du groupement sont discutés.

L'étude générale entreprise au laboratoire sur les composés alcoxylés et chlorés du titane IV [(1), (2), (3)], nous a conduits à étudier le comportement magnétique et magnétooptique des monochlorotrialcoxytitane TiCl $(OR)_3$. Ceux de ces composés où R = éthyle, propyle et butyle ont été préparés par Cullinane (4) et l'étude par cryoscopie dans le benzène, effectuée sur deux d'entre eux (ceux où R = éthyle et butyle), a montré qu'ils sont trimères [(5), (6)] et que le titane y est hexacoordoné comme dans certains titanates, la tendance de l'oxygène du groupement alcoxy OR à établir des ponts Ti—O(R)→Ti entre deux atomes de titane étant responsable du changement de coordinence autour de l'atome métallique [(5), (7)].

Nous avons recherché si la nature du radical R (linéaire ou ramifié) dans de tels composés mixtes, comme dans les orthotitanates alcoyliques Ti $(OR)_4$ ne pouvait pas influer sur le degré d'association [(6), (8)]. Dans ce but, nous avons préparé ceux de ces composés où R est soit un groupement normal (R = éthyle, propyle, butyle), soit un groupement ramifié (R = isopropyle, sec-butyle, tert-butyle, 1-éthyl-propyle, tert-pentyle) et nous avons déterminé leurs degrés d'association respectifs par des mesures de cryoscopie dans le benzène ou le cyclohexane (de concentrations comprises entre 4.10^{-2} et 40.10^{-2} moles/l).

Nous avons pu vérifier que les composés où R est un radical normal sont trimères. Dans le cas où R est un radical provenant d'un alcool secondaire ou tertiaire, le degré d'association varie en fonction inverse de l'encombrement stérique du radical. Ainsi, dans le cas où R = isopropyle, le degré d'association est égal à 2 et il est compris entre 1 et 2 pour R = sec-butyle; enfin dans le cas où R = tert-butyle, tert-pentyle et 1-éthyl-propyle, nous avons pu mettre en évidence que les composés sont monomères.

La préparation de telles substances sous forme monomère nous semble intéressante dans la mesure où elle rend valable la comparaison avec d'autres composés également monomères mais où l'environnement chimique de l'atome central est différent [(1), (3)]. Mais nous nous intéresserons tout d'abord à l'évolution des propriétés magnétiques et magnétooptiques des différents composés de formule TiCl $(OR)_3$ en fonction de leur degré de polymérisation.

SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES. — Les aimantations molaires χ_M mesurées à l'état de liquide pur, à la température de 20°C, et exprimées en u. é. m. C. G. S. sont rassemblées dans le tableau I. Nous pouvons faire apparaître la susceptibilité propre au groupement central $\chi_{(TiClO_3)}$, en soustrayant de χ_M la contribution propre aux trois radicaux alcoxy correspondants (9).

Dans le tableau I, nous avons réuni les résultats concernant les composés monomères et associés et l'on voit que $\chi_{(TiClO_3)}$, aimantation (négative) propre au groupement central, ne varie pas de manière significative selon le degré d'association des molécules.

L'existence de ponts $Ti-\overset{\overset{R}{|}}{O}\rightarrow Ti$ ne semble donc pas perturber sensiblement la susceptibilité du groupement $TiClO_3$, résultat comparable à celui déjà noté en ce qui concerne les titanates $Ti\,(OR)_4$ [1].

TABLEAU I

TiCl (OR)$_3$	n	$\chi_M.10^6$	$3\,\chi_{OR}.10^6$	$\chi_{(TiClO_3)}.10^6$
R = tert-butyle	1	—171,6	—155,5	—16,1
R = 1-éthyl-propyle	1	—209,0	—195,0	—14,0
R = tert-pentyle	1	—205,4	—196,0	— 9,4
R = sec-butyle	1,5	—168,0	—155,0	—13,0
R = iso-propyle	2	—135,0	—126,0	— 9,0
R = éthyle	3	— 95,6	— 84,0	—11,6
R = propyle	3	—128,0	—118,5	— 9,5
R = butyle	3	—160,5	—152,3	— 8,2

Par un mode de calcul semblable à celui envisagé antérieurement pour d'autres familles de composés [10], il est possible d'atteindre la susceptibilité χ' du squelette σ du groupement en retranchant de $\chi_{(TiClO_3)}$ les contributions des doublets libres des atomes de chlore ($-\,4{,}13.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S. par doublet) et d'oxygène ($-\,1{,}78.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S. par doublet) [11]. On obtient pour χ' des valeurs positives (comprises entre + 1,5 et $+\,9{,}5.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S. suivant la nature de R) qui traduisent l'existence, au niveau des liaisons issues du titane, d'un paramagnétisme indépendant de la température.

EFFET FARADAY. — Les rotations magnétooptiques molaires ρ_M, mesurées à 20°C, pour la radiation jaune du mercure $\lambda = 578$ nm et exprimées en microradians, ont été rassemblées dans le tableau II. Si l'on soustrait de ces valeurs la contribution magnétooptique due aux trois radicaux alcoxy [12], on peut atteindre $\rho_{(TiClO_3)}$, rotation propre au groupement issu de l'atome de titane.

TABLEAU II

TiCl (OR)$_3$	n	ρ_M	$3\,\rho$ (OR)	ρ_{TiClO_3}
R = tert-butyle	1	+ 846	+1 013	—167
R = 1-éthyl-propyle	1	+ 968	+1 175	—207
R = tert-pentyle	1	+1 006	+1 202	—196
R = sec-butyle	1,5	+ 670	+ 968	—298
R = iso-propyle	2	+ 383	+ 752	—369
R = éthyle	3	+ 30	+ 509	—479
r = propyle	3	+ 236	+ 725	—489
R = butyle	3	+ 414	+ 938	—524

Nous pouvons remarquer que la rotation magnétique du groupement est négative et que ρ', rotation magnétooptique du squelette de $TiClO_3$ calculée en retranchant de la rotation du groupement la contribution magnétooptique apportée par les doublets libres des atomes de chlore et d'oxygène [13], devient plus importante encore : par exemple, dans le cas des molécules monomères on obtient $\rho = -\,248$ µrd (en moyenne).

On voit ainsi que l'effet Faraday négatif du motif TiCl $(O)_3$ est une nouvelle fois associé à une susceptibilité paramagnétique indépendante de la température au niveau des liaisons comme dans d'autres édifices du titane IV [(1), (2), (3), (14)], du zirconium IV (15) et du vanadium V (10). Par ailleurs, nous pouvons remarquer que la rotation magnétique du groupement diffère par son ordre de grandeur selon le degré d'association de ces composés. Ainsi :

pour $n = 1$ on a en moyenne : $\rho_1 = -191$ µrd;
» $n = 2$ » » $\rho_2 = -369$ µrd, $\Delta_{\rho_2-\rho_1} = -178$ µrd;
» $n = 3$ » » $\rho_3 = -497$ µrd, $\Delta_{\rho_3-\rho_1} = -306$ µrd.

Or s'il est évident que dans les substances monomères il n'existe pas de pont Ti—O(R)→Ti et que la coordinence est 4, s'il a été établi antérieurement que pour les composés trimères, il y a mise en jeu de deux ponts par atome de titane et hexacoordinence, on peut envisager que la dimérisation fasse intervenir — soit l'établissement de deux ponts par atome de titane avec hexacoordinence — soit l'établissement d'un seul pont par atome de titane avec pentacoordinence.

Les résultats d'effet Faraday nous semblent venir à l'appui de cette dernière hypothèse. Plus précisément, nous pensons que l'incrément $\Delta_{\rho_3-\rho_1}$ doit être attribué à l'établissement de deux ponts dans les édifices trimères et l'incrément $\Delta_{\rho_2-\rho_1}$ à l'établissement d'un seul de ces ponts et que dans les composés dimères, le titane est porté à la pentacoordinence. Ce résultat est comparable à celui obtenu par diffraction des rayons X sur un autre composé mixte, également dimère, $TiCl_2(OEt)_2$ où la pentacoordinence du titane a été également établie (16).

TABLEAU III

TiCl $(OR)_3$	É (°C/mm Hg)	d_4^{20}	n_D^2
R = éthyle	$130/_{0,2}$	$1{,}254_5$	$1{,}551_0$
R = propyle	$155/_{0,6}$	$1{,}169_7$	$1{,}529_0$
R = iso-propyle	$85/_{0,15}$	$1{,}118_0$	$1{,}507_0$
R = butyle	$152/_{0,35}$	$1{,}112_2$	$1{,}521_2$
R = sec-butyle	$95/_{0,2}$	$1{,}048_6$	$1{,}500_0$
R = tert-butyle	$60/_{0,15}$	$0{,}956_7$	$1{,}456_5$
R = 1-éthyl-propyle	$105/_{0,2}$	$0{,}992_8$	$1{,}480_0$
R = tert-pentyle	$103/_{0,2}$	$0{,}938_0$	$1{,}470_5$

PRÉPARATIONS ET CONSTANTES PHYSIQUES. — Les monochlorotrialcoxytitane TiCl (OR_3) ont été préparés par la méthode de Cullinane (4), c'est-à-dire par action du chlorure d'acétyle sur l'orthotitanate alcoylique correspondant :

$$Ti(OR)_4 + CH_3COCl \rightarrow TiCl(OR)_3 + CH_3COOR.$$

Les dosages de titane et de chlore ont été effectués au laboratoire par gravimétrie de TiO_2 et AgCl. Les dosages des éléments C et H ont été assurés par le service central de microanalyse du C. N. R. S. Ces analyses montrent pour tous ces composés un degré de pureté satisfaisant (17).

Les constantes physiques des monochlorotrialcoxytitane ont été rassemblées dans le tableau III : elles n'ont fait l'objet, à notre connaissance, d'aucune publication antérieure.

(*) Séance du 5 novembre 1973.

(1) D. Gervais, R. Choukroun, J. F. Labarre et F. Gallais, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 649.
(2) D. Gervais, M. Basso-Bert, R. Choukroun, J. F. Labarre et F. Gallais, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 257.
(3) R. Choukroun et D. Gervais, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1233.
(4) N. M. Cullinane, S. J. Chard, G. F. Price et B. B. Millward, *J. Appl. Chem.*, 1952, p. 250.
(5) C. N. Caughlan, H. S. Smith, W. Katz, W. M. Hodgson et R. W. Crowe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5652.
(6) R. L. Martin et G. Winter, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2947.
(7) W. R. Russo et W. H. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 1521.
(8) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra et W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 5020.
(9) P. Pascal, F. Gallais et J. F. Labarre, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 335.
(10) C. Pascal, R. Choukroun, D. Gervais et F. Gallais, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1.
(11) J. Baudet, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 228.
(12) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.
(13) F. Gallais, J. F. Labarre et Ph. de Loth, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 247.
(14) R. Choukroun et D. Gervais, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1339.
(15) R. Choukroun et D. Gervais, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1235.
(16) Von W. Haase et H. Hoppe, *Acta Cryst.*, 24 B, 1968, p. 281.
(17) S. Viguier-Castillo, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Toulouse, 1972.

Laboratoire de Chimie de Coordination associé au C. N. R. S.,
Université Paul Sabatier,
38, *rue des* 36-*Ponts,*
31078 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des sels d'indium* III; *les sulfates* $(NH_4)_3In(SO_4)_3$ *et* $NH_4In(SO_4)_2$. Note (*) de M. **Joseph Tudo**, Mme **Michèle Tudo** et M. **René Perret**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système $(NH_4)_2SO_4$-$In_2(SO_4)_3$ a permis de confirmer l'existence de l'alun anhydre $NH_4In(SO_4)_2$ et d'isoler le sulfate $(NH_4)_3In(SO_4)_3$ dont deux variétés α et β sont caractérisées. La variété β de haute température est de symétrie rhomboédrique (paramètre de la maille : $l = 9{,}495 \mp 0{,}005$ Å, $\alpha = 110°9' \mp 6'$). L'évolution thermique des composés est interprétée.

Dans le cadre d'une étude générale sur les composés isolés dans les systèmes $M^{I}_{2}SO_4$-$M^{III}_{2}(SO_4)_3$, nous publions ici les résultats obtenus dans le cas des sulfates doubles d'ammonium et d'indium.

Le chauffage à 250°C pendant 2 jours, de tubes scellés sous vide contenant des mélanges de $x(NH_4)_2SO_4$ et $(1-x)In_2(SO_4)_3$, permet de préparer les sulfates $\alpha(NH_4)_3In(SO_4)_3$ (spectre X, tableau) et $NH_4In(SO_4)_2$. L'alun anhydre a déjà été isolé [(1), (2)] : il appartient à la famille rhomboédrique isotype de $TlFe(SO_4)_2$, son diagramme s'indexe facilement dans la maille multiple hexagonale :

TABLEAU

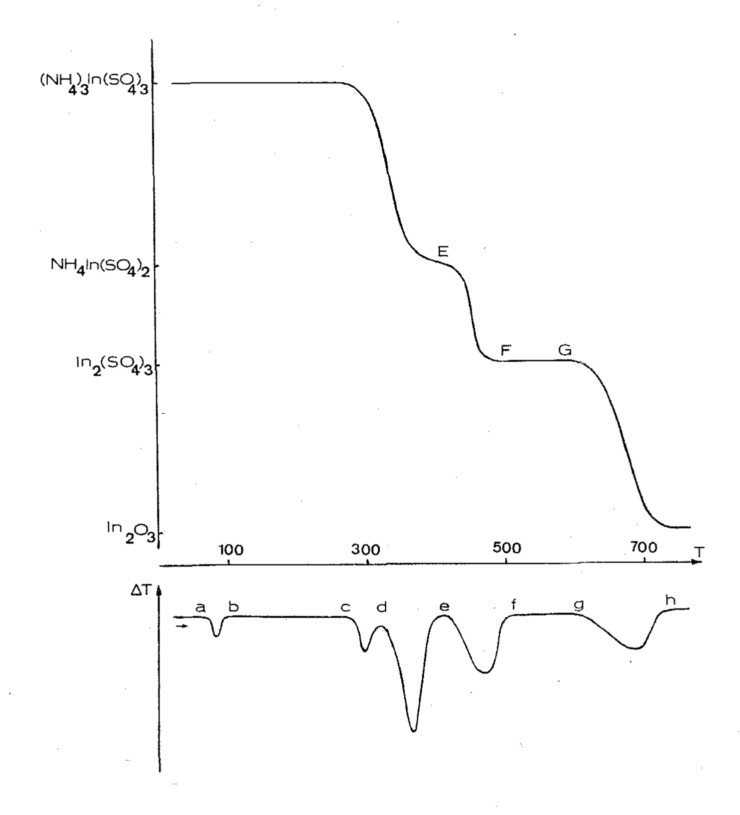
d (Å)	I/I₀	*d* (Å)	I/I₀	*d* (Å)	I/I₀
8,816	2	2,964	20	2,266	60
7,964	100	2,919	30	2,239	20
7,655	100	2,891	30	2,174	20
5,862	10	2,851	20	2,169	20
4,514	30	2,816	20	2,140	20
4,430	30	2,809	20	2,011	10
4,329	30	2,704	10	1,961	30
3,876	20	2,671	20	1,953	5
3,802	30	2,581	30	1,897	5
3,576	10	2,527	10	1,806	5
3,483	60	2,509	10	1,786	10
3,376	70	2,313	5	1,735	20
3,361	60	2,285	5	1,617	10
3,178	20				

$$a = 4{,}902 \pm 0{,}001 \text{ Å}, \qquad c = 24{,}69 \pm 0{,}01 \text{ Å}.$$

Le sulfate $\alpha(NH_4)_3In(SO_4)_3$ cristallise également lors de l'évaporation lente à 30°C d'une solution de sulfate d'ammonium et de sulfate d'indium dans les proportions 3/1.

La courbe thermogravimétrique (*voir* figure) représente l'évolution de $\alpha(NH_4)_3In(SO_4)_3$ sous oxygène sec, lors d'un chauffage à 100°/h. Le terme final à 720°C est l'oxyde In_2O_3. Les composés isolés aux paliers E et FG sont respectivement d'après les analyses chimique et radiocristallographique, l'alun anhydre $NH_4In(SO_4)_2$ et le sulfate $In_2(SO_4)_3$.

La courbe d'ATD révèle en fait une décomposition plus complexe lors du passage de $(NH_4)_3In(SO_4)_3$ à $NH_4In(SO_4)_2$ (phénomènes endothermiques *cd* et *de*). L'existence de l'alun anhydre à 320°, en *d*, nous permet de penser que le premier pic *cd* est dû à la cassure de $(NH_4)_3In(SO_4)_3$ en $NH_4In(SO_4)_2$ et en un produit de dégradation de $(NH_4)_2SO_4$ qui évolue pendant le pic *de*, pour laisser l'alun anhydre pur en *e*, à 400°C. Ce mécanisme a déjà été observé dans le cas de l'évolution du sel $(NH_4)_3V(SO_4)_3$ [3].



L'analyse par diffraction des rayons X à l'aide d'une chambre à régulation de température confirme nos résultats thermogravimétriques et permet d'expliquer la réaction endothermique réversible *ab* obtenue en ATD à 80°C. Il s'agit en effet du passage de $\alpha\,(NH_4)_3In(SO_4)_3$ basse température en une forme β haute température isomorphe de $\beta\,(NH_4)_3Tl(SO_4)_3$ et $\beta\,Tl^{I}_3Tl^{III}(SO_4)_3$ [4].

Cette variété β appartient au système rhomboédrique, les paramètres sont :

$$l = 9{,}495 \pm 0{,}005 \text{ Å} \qquad \text{et} \qquad \alpha = 110°9' \pm 6'$$

pour la maille rhombohédrique et

$$a = 15{,}569 \pm 0{,}006 \text{ Å} \qquad \text{et} \qquad c = 9{,}175 \pm 0{,}005 \text{ Å},$$

pour la maille hexagonale correspondante.

(*) Séance du 12 novembre 1973.

(1) R. Perret et P. Couchot, *J. Less Common Metals*, 27, 1972, p. 333.
(2) G. Pannetier, J. M. Manoli et P. Herpin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 485.
(3) J. Tudo et G. Laplace, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3922.
(4) J. Tudo et B. Jolibois, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 3467.

J. T. et M. T. :
Laboratoire de Chimie appliquée
de l'U. E. R. Sciences,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens-Cedex ;*

R. P. :
Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des solides,
Faculté des Sciences,
21000 *Dijon.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la germination de la faujasite.*

Note (*) de M. **Édouard Freund**, présentée par M. Jean Wyart.

On montre que la germination de la faujasite préparée par voie hydrothermale se produit préférentiellement à basse température. Dans un système maintenu à température ambiante, la vitesse de germination augmente d'abord rapidement puis se stabilise à une valeur qui dépend de manière critique de la composition. Les résultats semblent indépendants de la présence d'impuretés.

Les zéolites synthétiques Linde A, X et Y peuvent être obtenues entre 60 et 150°C environ en partant de gels d'aluminosilicates (1). La pureté des produits obtenus dépend de facteurs dont l'influence exacte n'a pas été complètement élucidée. Il est nécessaire soit d'avoir recours à des sources de silice « actives » (2), soit si l'on utilise une source de silice

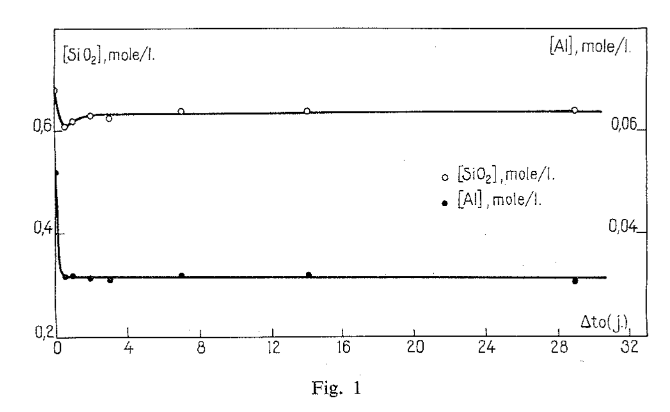


Fig. 1

ordinaire, de maintenir le mélange réactionnel à température ambiante pendant une période de « maturation » suffisante, avant de le porter à la température de cristallisation. Nous exposons ici les résultats concernant les effets de la période de maturation sur la sélectivité de la cristallisation de la zéolite X.

1. Partie expérimentale. — On prépare le gel d'aluminosilicate en partant d'une solution de silicate de sodium [rapport molaire $Na_2O/SiO_2 = 1$, (SiO_2) variant de 1 à 1,5 M] que l'on mélange à −4°C à une solution d'aluminate de sodium. L'apparition du gel n'étant pas instantanée pour un large domaine de concentrations et de compositions, on obtient un précipité homogène. La cristallisation est effectuée à 80°C dans des flacons en polypropylène sans et avec agitation (laquelle est réalisée en fixant les flacons sur des panneaux rotatifs dans une étuve à air). La durée de réaction est de 24 h dans les réacteurs agités et de 48 h dans les réacteurs non agités. Le gel subit éventuellement une période de maturation à 20°C. Le produit final de la réaction est séparé de la liqueur mère par centrifugation, puis lavé jusqu'à pH 9 et séché en étuve à 80°C. On mesure la teneur en zéolite du produit final par diffraction X. Plusieurs compositions ont été explorées, mais elles conduisent à des résultats qualitativement similaires. Nous ne rapporterons ici en détail que les expériences 69 à 86 (composition globale du mélange initial : 14 Na_2O, 1,00 Al_2O_3, 10 SiO_2, 630 H_2O).

2. RÉSULTATS. — Nous avons porté sur le tableau, en fonction du temps de maturation Δt_0, la teneur en zéolite X de la préparation non agitée, R, de la préparation agitée, R_{ag}, et le diamètre moyen des cristaux, d_M (lequel est défini sans ambiguité du fait de l'étroitesse de la distribution en diamètre des cristaux). On en tire les conclusions suivantes :

1° Le diamètre d_M de la préparation non agitée est une fonction décroissante de Δt_0.

2° En l'absence de toute période de maturation, on observe R = 0; le rendement R atteint 100 pour $\Delta t_0 \simeq 24$ h.

3° Le rendement R_{ag} n'atteint une valeur voisine de 100 que pour des périodes de maturation très longues. Au bout de 2 mois de maturation, la zéolite X apparaît d'ailleurs dans le gel de départ, la cristallisation étant complète à température ambiante au bout de 4,5 mois.

TABLEAU

N° expérience	Agitation	Δt_0	R (%)	R_{ag} (%)	d_M (μ)
69	—	1 h	60	–	9,9
70	+	1	–	0 (*)	–
71	—	16	90	–	3,65
72	+	16	–	0 (*)	–
73	—	24	100	–	2,55
74	+	24	–	0 (*)	–
75	—	48	100	–	1,00
76	+	48	–	0 (*)	–
77	—	72	100	–	1,15
78	+	72	–	5	–
79	—	7 j	100	–	0,85
80	+	7	–	10	–
81	—	15	100	–	0,70
82	+	15	–	15	–
83	—	29	100	–	0,55
84	+	29	–	30	–
85	—	58	100	–	0,45
86	+	58	–	80	–

(*) Seul produit : zéolite NaP1.

Pendant presque toute la période de maturation, les concentrations en silice et alumine dans la liqueur mère restent constantes (*fig.* 1), de même que la composition de la phase solide amorphe ($1,00 \pm 0,03\ Na_2O$, $1,00\ Al_2O_3$, $2,95 \pm 0,03\ SiO_2$, $n\ H_2O$). Aucune transformation chimique importante n'a donc lieu.

3. INTERPRÉTATION. — Deux hypothèses permettent l'interprétation des résultats précédents :

(1) Le nombre de germes N augmente pendant la période de maturation.

(2) La cristallisation de la zéolite s'effectue sous limitation diffusionnelle, chaque germe étant entouré d'un domaine qu'il contrôle. L'étendue de ce domaine dépend alors de l'agitation et décroît avec celle-ci ([3]).

L'hypothèse (1) explique la décroissance de d_M : comme le rendement en zéolite est indépendant de d_M et qu'il n'y a pas nucléation secondaire (la courbe de répartition en diamètre est étroite, sans maximum secondaire), on a $N \times d_M^3 = \text{Cte}$, d'où $d_M = \text{Cte}/N^{1/3}$. En portant $r = 1/d_M^3 \Delta t_0$ en fonction de Δt_0, on obtient la courbe de la figure 2. Comme $dN/d(\Delta t_0) = \text{Cte} \times (r + \Delta t_0 \, dr/d(\Delta t_0))$ on en déduit que la vitesse de nucléation augmente rapidement au début de la période de maturation et reste ensuite constante. La valeur finale dépend de manière critique de la composition de départ. Le phénomène est indépendant de la présence d'impuretés, au moins pour les taux en impuretés explorés (taux minimal d'impuretés en solution de l'ordre de quelques parties par million). Selon l'hypothèse (2), pour Δt_0 faible, N étant petit, le système n'est pas contrôlé entièrement par les germes de faujasite, même en l'absence d'agitation, d'où $R < 100$, $R_{ag} = 0$. Lorsque Δt_0 et N augmentent, ce contrôle devient complet, d'abord en l'absence d'agitation ($R = 100$, $0 < R_{ag} < 100$), puis même en présence d'agitation. A partir de la relation $N = \text{Cte}/d_M^3$, on déduit que le nombre de germes est multiplié par un facteur d'au moins $(9,9/0,45)^3 \simeq 10^4$ entre le début de la période de maturation et la cristallisation complète du gel à température ambiante.

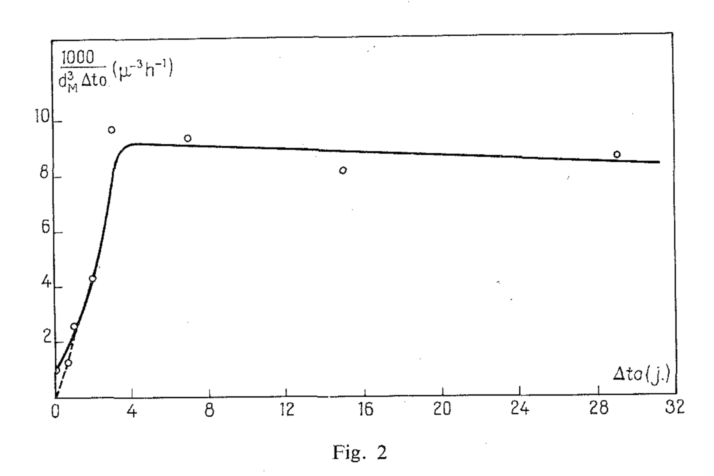


Fig. 2

(*) Séance du 29 octobre 1973.

(1) S. P. Zhdanov, *Molecular Sieves*, papers read at the conference held at the school of pharmacy, London, 1967.

(2) Brevets français nos 1.440.937, 1.475.167, 1.500.585, 1.573.063.

(3) L. L. Bircumshaw et A. C. Riddiford, *Quart. Rev.*, 6, 1952, p. 57.

Institut Français du Pétrole,
1 et 4, avenue de Bois-Préau,
92502 Rueil-Malmaison.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et propriétés chimiques des hydroxy-3 thiophène et sélénophène diversement substitués.* Note (*) de MM. **Guy Henrio, Gérard Plé** et **Jean Morel**, présentée par M. Georges Champetier.

Une nouvelle voie d'accès aux formyl-2 hydroxy-3 thiophène et sélénophène est décrite. Quelques synthèses sont réalisées à partir de ces composés notamment celle d'une coumarine.

L'application de la déméthylation par le chlorhydrate de pyridine anhydre, des dérivés méthoxylés en série thiophénique et sélénophénique selon une réaction mise au point par Royer et coll. ([1]) en série benzénique nous a conduits à un nouveau procédé de synthèse des acétyl-2 hydroxy-3 et formyl-2 hydroxy-3 thiophène et sélénophène avec des rendements atteignant 80 %.

OCH3 — Py, HCl → OH; R; X

X = S et Se.
R = —CO—CH_3 et —CHO.

Diverses condensations ont pu être effectuées à partir des dérivés hydroxylés ou tertiobutylés.

1. Condensation d'hydroxy et de terbutoxy-aldéhydes sélénophéniques sur des arylméthylcétones et formation des sels de sélénolopyrylium. — En série sélénophénique nous observons des réactions analogues à celles décrites par Fournari ([2]) en série thiophénique.

OtBu; Se; nBuLi, DMF; CHO; $H^{\oplus}$ 160°c; OH; ArCOCH3; HO⁻; O; Ar; C; CF3COOH; HCl, HClO4; $ClO_4^{\ominus}$; H2O

avec Ar = phényl, thiényl-2 et -3, pyridyl-2, pyridyl-3 et -4, séléniényl-2 et -3.

La condensation de l'orthoformiate d'éthyle sur l'acétyl-2 hydroxy-3 thiophène conduit à une structure analogue.

$$\text{OH, COCH}_3\text{ thiophène} \xrightarrow[\text{HClO}_4]{\text{HC(OC}_2\text{H}_5)_3} \text{ClO}_4^{\ominus}\ \text{O}^{\oplus}\ \text{OC}_2\text{H}_5$$

2. SYNTHÈSE EN SÉRIE THIOPHÉNIQUE DE COUMARINE. — La synthèse d'une coumarine substituée (R = $-$COOH) avait été réalisée par l'un d'entre nous ([3]) par condensation du cyanacétate d'éthyle sur le formyl-2 hydroxy-3 thiophène. Nous avons trouvé une nouvelle voie d'accès à ces composés à partir du dérivé tertiobutylé, et obtenu le cycle fondamental par décarboxylation des dérivés substitués (R = $-$COOH ou $-$CN).

OtBu, CHO $\xrightarrow[\text{HO}^{\ominus}]{\text{Y-CH}_2\text{-CN}}$ OtBu, CH=C(CN)Y   Y = $-$CN et $-COOC_2H_5$

$\downarrow$ CF_3COOH, HCL

R = $-$CN et $-$COOH

$\xleftarrow[\text{H}_2\text{SO}_4\ 85\%]{\text{H}_3\text{PO}_4\ 85\%}$

(H, 7, H, 6, S, 5, 1, O, C2, O, 3, H, 4, H)

Spectre RMN ($CDCl_3$, référence interne TMS) :

$$\left.\begin{array}{l}\delta_3 = 7{,}72.10^{-6}\\ \delta_4 = 6{,}22\ \text{»}\end{array}\right\}\ \text{avec}\quad J_{3-4} = 10\ \text{Hz},$$

$$\left.\begin{array}{l}\delta_6 = 7\ \text{»}\\ \delta_7 = 7{,}55\ \text{»}\end{array}\right\}\ \text{avec}\quad J_{6-7} = 6\ \text{Hz}.$$

Spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1 725 cm^{-1}.

Analyse centésimale (F 110°C) : calculé %, C 55,26; H 2,63; trouvé %, C 55,10; H 2,73.

*Réactions avec les ènamines et les diamino-*1.2 *éthylènes.* — Les réactions des ènamines cycliques et acycliques avec l'aldéhyde salicyclique et l'hydroxy-2 naphtaldéhyde ont été décrites en 1965 par Paquette et coll. ([4]). et ont conduit aux aminoalcools cycliques possédant un cycle pyrannique correspondant. D'autre part, la première condensation de ces aldéhydes avec les ènediamines a été faite par l'un d'entre nous sur les diamino-1.2 éthylènes ([5]) et a conduit, comme dans le cas des ènamines, à des amino alcools cycliques renfermant un cycle pyrannique.

Afin de généraliser cette propriété des ènamines et des diamino-1.2 éthylènes et d'étudier la réactivité des formyl-2 hydroxy-3 thiophène et sélénophène, nous avons condensé sur ces deux aldéhydes, les ènamines et diamino-1.2 éthylènes suivants :

$(CH_3)_2C{=}CH{-}N$(pipéridino), (pipéridino)$N{-}CH{=}CH{-}N$(pipéridino), pipéridino-1 cyclohexène, morpholino-1 cyclohexène, (morpholino)$N{-}CH{=}CH{-}N$(morpholino).

Contrairement aux résultats obtenus avec l'aldéhyde salicylique et l'hydroxy-2 naphtaldéhyde par Paquette (4) sur les ènamines et par Plé (5) sur les diamino-1.2 éthylènes, ces réactions ont conduit pour tous les cas étudiés à un sel d'iminium de formule

A : $O^{\ominus}$ en 3, $CH \overset{\oplus}{=} NR_2$ en 2 (cycle à 5 chaînons contenant X)

X = S, Se.
R_2N = pipéridino, morpholino.

TABLEAU

X	R_2N	F (°C)	Infrarouge (cm^{-1})	RMN δ (10^{-6}) H_A	Rdt (%)
S..........	pipéridino	168	1 650	7,85	93
S..........	morpholino	138	1 645	7,75	90
Se..........	pipéridino	165	1 645	8,0	85
Se..........	morpholino	160	1 645	7,95	90

Nous avons complété cette étude par l'action de la pipéridine et de la morpholine sur les formyl-2 hydroxy-3 thiophène et sélénophène, ce qui nous a conduits aux mêmes résultats que dans le cas des ènamines et diamino-1.2 éthylènes, alors que dans le cas de l'aldéhyde salicylique on obtient les aminals correspondants.

$o\text{-}HO{-}C_6H_4{-}CH(NR_2)_2$

Les iminiums obtenus ont été recristallisés dans l'hexane et ont été caractérisés par leur analyse et l'étude de leurs spectres infrarouges et de RMN.

(*) Séance du 22 octobre 1973.

(1) R. Royer, P. Demerseman, G. Colin, S. Combrisson et A. Cheutin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2785.

(2) J. M. Meunier et P. Fournari, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3343.

(3) D. Semard, C. Paulmier, J. Morel et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2436.

(4) (*a*) A. Léo Paquette, *Tetrahedron letters*, 1965, p. 1291-1294; (*b*) A. Léo Paquette et H. Stucki, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1232.

(5) G. Plé, *Thèse*, Rouen, 1972.

Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté des Sciences et des Techniques
de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude polarographique de composés carbonylés aromatiques : corrélation potentiel de demi-vague, énergie de la plus basse orbitale vide.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Seguin**, **Jean-Pierre Doucet** et **Raoul Uzan**, présentée par M. Georges Champetier.

La mesure des potentiels de demi-vague pour la réduction du groupe carbonyle de dérivés carbonylés aromatiques substitués (X—Φ—CO—R et X—Φ—CH=CH—CO—R) et le calcul de l'énergie de la plus basse orbitale libre par une méthode de perturbation dans l'approximation de Huckel nous ont permis de mettre en évidence une relation linéaire entre ces deux grandeurs. Ce résultat indique que ce modèle simple permet une évaluation quantitative des influences structurales s'exerçant sur le groupe carbonyle.

La première vague de la réduction électrochimique en milieu anhydre de composés carbonylés aromatiques correspond généralement à la fixation réversible d'un électron [(1) à (4)] :

$$\mathrm{Ar-\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}-R}+e^- \rightleftarrows \mathrm{Ar-\underset{\underset{\displaystyle O^-}{|}}{\dot{C}}-R}.$$

Dans la mesure où les termes de solvatation sont constants pour les structures analysées, quelques relations linéaires entre le potentiel de demi-vague et l'énergie de la plus basse orbitale libre (PBOL) ont été établies par différents auteurs [(5) à (10)]. Mais pour les composés carbonylés aromatiques, les études effectuées en ce sens portent sur des ensembles restreints de structures non substituées sur le noyau benzénique.

Dans cette Note, nous nous proposons d'évaluer simultanément les influences de la chaîne hydrocarbonée d'une part et des substituants d'autre part, sur les potentiels de demi-vague de cétones et d'aldéhydes aromatiques.

MESURE DES POTENTIELS DE DEMI-VAGUE. — Nous avons mesuré, par rapport à une électrode au calomel saturé, le potentiel de demi-vague de 29 composés dans le DMF anhydre en présence d'iodure de tétrabutylammonium (tableaux I à III). Les potentiels de réduction de 13 structures parmi celles étudiées ont déjà été mesurées mais dans des conditions expérimentales différentes [(1), (2), (3)]. Par ailleurs, les polarogrammes de sept composés carbonylés nitrés ont été tracés; des études complémentaires sont en cours pour vérifier s'il existe un comportement analogue pour la réduction des dérivés nitrés et des autres structures considérées.

CORRÉLATION $E_{1/2} = f$ (*Énergie de la PBOL*). — Bien qu'il y ait formation d'une entité chargée (radical anion), le calcul des énergies des orbitales moléculaires a été conduit dans cette étude préliminaire, par l'approximation de Huckel a l'aide d'une méthode de perturbation selon le modèle utilisé précédemment pour l'étude des effets structuraux en RMN (11). Le groupe *t*Bu a été traité avec un modèle inductif ($\alpha_c = -0{,}4$). Pour l'atome d'oxygène du groupe fonctionnel, le choix des paramètres est plus ambigu et parmi les différentes valeurs existantes [(8), (9), (12)] nous avons retenu celles de Dewar (12) soit $\alpha_c = 1$ et $\beta_{C=O} = 1{,}4$. Si le schéma réactionnel n'a pas été vérifié pour tous les composés substitués, l'existence de relations linéaires du type Hammett ($E_{1/2}/\sigma$) laisse supposer une identité des mécanismes.

TABLEAU I

Potentiel de demi-vague pour la réduction du groupe carbonyle des structures X—C_6H_4—CO—R

		R: H	R: Me	R: *t* Bu
X	H	—1,79	—1,89	—2,05
X	Me-4	—1,89	—2,02	—2,10
X	OMe-4	—1,97	—2,08	—2,20
X	NMe_2-4	—2,13	—2,22	-

TABLEAU II

Potentiel de demi-vague pour la réduction du groupe carbonyle des structures X—C_6H_4—CH=CH—CO—R (*trans*)

		R: H	R: Me	R: *t* Bu
X	H	—1,46	—1,58	—1,63
X	Me-4	-	—1,65	—1,68
X	OMe-4	-	—1,68	—1,75
X	NMe_2-4	—1,70	-	-

TABLEAU III

Potentiel de demi-vague pour la réduction du groupe carbonyle des structures X—C_6H_4—CH=CH—CO—C_6H_4—Y (*trans*)

X	Y	$E_{1/2}$	X	Y	$E_{1/2}$
H	H	—1,35	H	OMe-4	—1,44
Me-4	H	—1,38	OMe-4	OMe-4	—1,53
OMe-4	H	—1,45	Me-4	OMe-4	—1,49
NMe_2-4	H	—1,53	Me-4	Me-4	—1,44
H	Me-4	—1,42	NMe_2-4	OMe-4	—1,63

(Tous les potentiels sont exprimés en volts par rapport à une électrode au calomel saturé.)

A partir des résultats expérimentaux, nous avons obtenu (pour 29 points couvrant un domaine de 0,87 V) une corrélation entre les potentiels de demi-vague $E_{1/2}$ et le coefficient *m* de la PBOL (exprimé en unités β) :

$$E_{1/2\,(V)} = 2{,}21\,m - 0{,}46 \qquad \text{(coeff. corrél. 0,99).}$$

L'obtention d'une telle corrélation pourrait être due à une constance des termes non évalués explicitement ou à leur variation monotone.

La pente de cette droite est voisine de celles des corrélations analogues avec des aldéhydes : 2,1 ([9]), 2,8 ([10]), des cétones : 2,15([8]) ou des hydrocarbures alternants : 2,27 ([7]), 2,23 ([6]), 2,37 ([5]).

La qualité de la corrélation obtenue entre les potentiels de demi-vague de cétones et d'aldéhydes aromatiques et les énergies des orbitales vides de plus bas niveau, malgré l'extrême simplicité du modèle, souligne l'intérêt du mode de paramétrisation utilisé pour une approche quantitative des influences structurales s'exerçant dans ces composés sur le groupe carbonyle.

(*) Séance du 5 novembre 1973.

(1) J. SIMONET, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1546.
(2) M. L. ASH, F. L. O'BRIEN et D. W. BOYKIN, *J. Org. Chem.*, 37 (1), 1972, p. 106.
(3) J. SIMONET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1533.
(4) C. P. ANDRIEUX et J. M. SAVEANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2090.
(5) A. STREITWIESER et I. SCHWAGER, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 2316.
(6) G. J. HOIJTINK et J. VAN SCHOOTEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 72, 1953, p. 903.
(7) T. FUENO, K. MOROKUMA et J. FURUKAWA, *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto, 36, 1958, p. 87.
(8) T. FUENO, K. MOROKUMA et J. FURUKAWA, *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto, 36, 1958, p. 96.
(9) A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley and Sons, 1961.
(10) G. ANTHOINE, J. NASIELSKI et B. WILMET-DEVOS, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 78, 1969, p. 465.
(11) J. P. DOUCET, B. ANCIAN et J. E. DUBOIS, *J. Chim. Phys.*, 69, n° 2, 1972, p. 188-195.
(12) M. J. S. DEWAR, *Adv. Chem. Phys.*, 8, 1963, p. 133.

Université de Picardie,
Laboratoire de Chimie organique physique,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens-Cedex*
et
Laboratoire de Chimie organique physique,
Université de Paris VII,
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction et alkylation des diaryl-*1.1 *éthylènes dans l'ammoniac liquide.* Note (*) de Mme **Liliane Faure**, MM. **Claude Combet-Farnoux**, **Marcel Miocque** et **Jean-Albert Gautier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La réduction des diaryl-1.1 éthylènes dans l'ammoniac liquide par le sodium engendre des carbanions qu'il est possible d'alkyler. La réaction livre en outre des produits de réduction non alkylés et des produits de duplication. L'alkylation par les amines chlorées donne des composés basiques facilement séparables.

Les solutions des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide cèdent des électrons à diverses structures insaturées, créant des sites anioniques qui peuvent être protonés par l'ammoniac pour former des produits de réduction ou se condenser avec divers réactifs (halogénures d'alkyle, nitriles, esters ou aldéhydes aromatiques).

Cette seconde évolution n'est possible que si les anions formés sont suffisamment stabilisés par mésomérie : c'est le cas notamment des diarylcétones [(1), (2)] et des diarylcétoximes [(3), (4)].

Des expériences isolées sur des diaryl-1.1 éthylènes [(5), (6)] ont mis en évidence la possibilité de fixer sur le diphényléthylène (I *a*; $Ar_1 = Ar_2 = C_6H_5$; $R = R' = H$) un reste carboné R″ selon (I).

$$\text{(I)}\quad \begin{matrix} Ar_1 \\ Ar_2 \end{matrix}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\ (a) \xrightarrow[NH_3]{2\,Na} \begin{matrix} Ar_1 \\ Ar_2 \end{matrix}\!\!>\overset{\ominus}{C}{-}CH<\!\!\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\ (b) \xrightarrow{XR''} \begin{matrix} Ar_1 \\ Ar_2 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} CHRR' \\ R'' \end{matrix}\ (c)$$

L'intérêt pharmacologique potentiel des dérivés du diphénylméthane nous a fait rechercher les possibilités préparatives de cette réaction en vue d'accéder à des composés (I *c*) avec notamment un reste R″ azoté. Quelques molécules de ce type sont connues mais elles ont été préparées par des méthodes à plusieurs stades [(7), (8)].

Nous avons préparé les dérivés (I *c*) (tableau I) en traitant le diphényléthylène (1 mole) dans l'ammoniac liquide par 2 at-g de sodium puis 1 mole d'amine β-chlorée.

En fin de réaction, les produits non azotés sont séparés par acidification du milieu et lavage à l'éther. Avec les dérivés halogénés non azotés, la réaction a lieu mais les produits finaux sont d'une séparation très difficile.

La structure (I *c*) est confirmée sur les spectres infrarouges (disparition de la bande éthylénique : 1 580 cm^{-1}). Les spectres de RMN établissent également l'absence de protons oléfiniques et l'apparition d'un méthyle pour les termes **1** à **8** et d'un éthyle pour **9**, **10**, **11**.

De plus, nous avons préparé les composés **1** et **2** par métallation suivie d'alkylation du diphényl-1.1 éthane selon (II).

$$\text{(II)}\quad (C_6H_5)_2CH{-}CH_3 \xrightarrow[2)\,XR'']{1)\,KNH_2} (C_6H_5)_2C<\!\!\begin{matrix} R'' \\ CH_3 \end{matrix}$$

1 $R'' = -CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$

2 $R'' = -CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$

TABLEAU I

Composés $\mathrm{Ar_1Ar_2C(CHRR')R''}$

	Ar_1	Ar_2	R	R′	R″	É (°C/mmHg)	Rdt %
1......	C_6H_5—	C_6H_5—	H	H	(*a*)	$126/_{0,3}$	40
2 (*e*)...	C_6H_5—	C_6H_5—	H	H	(*b*)	$138/_{0,1}$	42
3 (*f*)...	C_6H_5—	C_6H_5—	H	H	(*c*)	$170/_{0,2}$	31
4......	C_6H_5—	C_6H_5—	H	H	(*d*)	$185/_{1,7}$	44
5......	C_6H_5—	*p*-$CH_3C_6H_4$—	H	H	(*a*)	$151/_{0,1}$	10
6......	C_6H_5—	*p*-$CH_3C_6H_4$—	H	H	(*b*)	$155/_{0,1}$	25
7......	C_6H_5—	*p*-$CH_3C_6H_4$—	H	H	(*c*)	HCl F 205° (*g*)	26
8......	C_6H_5—	Naphtyl-1	H	H	(*c*)	F 205° (*h*)	7
9......	C_6H_5—	C_6H_5—	H	—CH_3	(*b*)	$170/_{0,5}$	17
10......	C_6H_5—	C_6H_5—	H	—CH_3	(*c*)	HCl F 212° (*g*)	15
11......	C_6H_5—	C_6H_5—	H	—CH_3	(*d*)	$187/_{0,6}$	24
12......	C_6H_5—	C_6H_5—	H	—C_2H_5	(*a*)	$187/_{0,7}$	24
13......	C_6H_5—	C_6H_5—	H	—C_2H_5	(*b*)	$185/_{0,5}$	28
14......	C_6H_5—	C_6H_5—	—CH_3	—CH_3	(*a*)	$190/_{1,7}$	8
15......	C_6H_5—	C_6H_5—	—CH_3	—CH_3	(*b*)	$182/_{0,3}$	10
16......	C_6H_5—	C_6H_5—	H	—C_6H_5	(*a*)	$202/_{1}$ F 90° (*h*)	36
17......	C_6H_5—	C_6H_5—	H	—C_6H_5	(*b*)	$212/_{1,1}$ F 92° (*h*)	39
18......	C_6H_5—	C_6H_5—	H	-*t*-C_4H_9	(*a*)	$183/_{0,7}$	17
19......	C_6H_5—	C_6H_5—	H	-*t*-C_4H_9	(*b*)	$191/_{1,5}$	29
20......	C_6H_5—	C_6H_5—	H	-*t*-C_4H_9	(*d*)	$192/_{0,8}$	28

(*a*) R″ = —CH_2—CH_2—$N(CH_3)_2$; (*b*) R″ = —CH_2—CH_2—$N(C_2H_5)_2$; (*c*) R″ = —CH_2—CH_2—N(morpholino, cycle contenant O); (*d*) R″ = —CH_2—CH_2—N(cycle pipéridino);

(*e*) déjà décrit dans [7] et [8]; (*f*) déjà décrit dans [7]; (*g*) recristallisé dans l'alcool éther; (*h*) recristallisé dans l'alcool absolu.

La réaction (I) est en réalité complexe puisqu'à côté des composés (I *c*) se forment les produits de réduction (III *a*) et de duplication (III *b*) :

$$\text{(III)}\quad \begin{matrix}Ar_1\\ Ar_2\end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix}R\\ R'\end{matrix} \xrightarrow{2\,Mé/NH_3} \begin{matrix}Ar_1\\ Ar_2\end{matrix}\!\!>CH-CHRR' \quad (a)$$

$$2(C_6H_5)_2C=CH_2 \xrightarrow{2\,Mé/NH_3} (C_6H_5)_2CH-CH_2CH_2-CH(C_6H_5)_2 \quad (b)$$

Les conditions opératoires et la nature des diaryléthylènes mis en œuvre influent sur ce bilan :

1° *Produits de réduction* (III *a*). — Ils se forment préférentiellement en présence d'un gros excès de sodium; nous avons donc utilisé seulement 2 at-g de ce métal pour 1 mole de diaryléthylène.

2° *Produit de duplication* (III *b*). — Le tétraphényl-1.1.4.4 butane se forme dans tous les cas en faible proportion. Toutefois on en observe des quantités importantes lorsqu'on remplace le sodium par le potassium. Nous avons même mis en évidence, en utilisant ce métal, des composés (IV *a*) et (IV *b*) résultant de l'alkylation de (III *b*).

$$\text{(IV)}\quad 2(C_6H_5)_2C=CH_2 \xrightarrow[XR'']{2K} (C_6H_5)_2C<\!\!\begin{matrix}R''\\ CH_2-CH_2-CH(C_6H_5)_2\end{matrix}$$

(a) : $R'' = -CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$

(b) : $R'' = -CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$

3° *Influence des substituants* (Ar *et* R) *de la double liaison.* — L'introduction de groupements donneurs sur un noyau benzénique (**3**, **6**, **7**) amène une baisse de rendement explicable par une stabilisation diminuée de l'anion (I *b*) qui sera protoné par NH_3 avant d'attaquer le dérivé halogéné. Un effet identique doit se retrouver avec un noyau substitué par un méthoxyle, mais les rendements sont dans ce cas encore bien plus faibles, sans doute en raison d'une attaque du métal sur le noyau méthoxyphényle ([9]).

Le remplacement d'un noyau benzénique par un noyau naphtalénique entraîne un échec de l'alkylation. Le produit final présente plusieurs pics chromatographiques, en raison, probablement, de l'attaque du noyau naphtalénique par le sodium.

TABLEAU II

$$(C_6H_5)_2C=C<\!\!\begin{matrix}R\\ R'\end{matrix} \xrightarrow[(2)\ Cl-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2]{(1)\ Na} (C_6H_5)_2C<\!\!\begin{matrix}CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2\\ CH-RR'\end{matrix}$$

	R	R'	Rdt %		R	R'	Rdt %
2......	H	H	42	**15**......	$-CH_3$	$-CH_3$	10
9......	H	CH_3	17	**17**......	H	$-C_6H_5$	39
13......	H	C_2H_5	28	**19**......	H	-*t*-C_4H_9	29

Les rendements en produits d'alkylation par le diéthylamino-1 chloro-2 éthane de divers diaryléthylènes sont regroupés dans le tableau II. On observe les rendements les plus bas lorsqu'un ou deux méthyles substituent la double liaison; ces méthyles présentent en effet des H mobiles ([10]). On peut admettre selon le schéma (V) que l'anion (V *b*) évolue de plusieurs façons : attaque prévue de XR″ ou bien protonation aux dépens du diphényl-1.1

propène non attaqué pour former un mélange de diphénylpropane (V *e*) et d'anion (V *d*). Nous avons vérifié que cet anion traité par une amine chlorée redonne principalement le produit de départ et ne forme que 15 % de dérivés alkylés. Cette pluralité des possibilités rend compte des faibles rendements de la réduction alkylation.

$$(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{2\,Na/NH_3} (C_6H_5)_2\overset{\ominus}{C}{-}CH_2{-}CH_3$$

(V) (a) (b)

(b) $\xrightarrow{XR''}$ $(C_6H_5)_2\underset{R''}{C}{-}CH_2{-}CH_3$ (c)

(b) $\xrightarrow{(C_6H_5)_2C=CH-CH_3}$ $(C_6H_5)_2C{=}CH{-}\overset{\ominus}{C}H_2 + (C_6H_5)_2CH{-}CH_2{-}CH_3$ (d) (e)

Si dans les composés (I), R = H et R′ = C_2H_5, les rendements en (I *c*) sont moins mauvais [moins de possibilité de substitution et effet donneur tendant à favoriser le carbanion (I *b*).] Enfin, si R′ ne présente pas de H substituable les rendements se rapprochent de ceux observés avec le diphényl-1.1 éthylène.

Au total, nous avons appliqué à la synthèse de diarylméthylaminoalkanes une réaction qui conduit à des mélanges et dont l'intérêt préparatif est lié, dans le cas particulier, à la possibilité de séparer facilement les produits formés grâce à leur azote basique.

(*) Seance du 5 novembre 1973.

(1) C. B. Wooster et J. Arnet, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 1388.

(2) J. A. Gautier, M. Miocque, C. Fauran et M. Duchon d'Engenières, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3162.

(3) J. A. Gautier, M. Miocque, C. Fauran et A. Y. Le Cloarec, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1164.

(4) J. A. Gautier, M. Miocque, C. Fauran et A. Y. Le Cloarec, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2916.

(5) C. B. Wooster et J. Ryan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1133.

(6) W. S. Murphy et C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1781.

(7) Brevet anglais Brit. n° 811.834, 15 avril 1959; *Chem. Abstr.*, 53, 1959, 18964 i.

(8) H. Jäger, *Arch. Pharm.*, 287, 1954, p. 336.

(9) A. J. Birch, *J. Chem. Soc.*, 1944, p. 430; 1946, p. 593.

(10) R. Boyce, W. S. Murphy et K. P. Klein, *J. Chem. Soc.*, Perkin I, 1972, p. 1292.

Laboratoires de Chimie organique,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques
(Université René Descartes),
Centre d'Études pharmaceutiques et biologiques
(Université Paris-Sud),
3, rue Jean-Baptiste Clément,
92290 Chatenay-Malabry.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Additions radicalaires à des composés acétyléniques vrais. Addition de l'acétaldéhyde au pentyne*-1. Note (*) de Mme **Évelyne Montaudon**, MM. **Christian Gardrat** et **Robert Lalande**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition radicalaire de l'acétaldéhyde au pentyne-1 conduit, par l'intermédiaire de l'heptène-3 one-2 (composé d'addition 1/1), à un composé d'addition 2/1, uniquement composé de *n*-propyl-3 hexanedione-2.5. Malgré un rendement faible, la relative facilité de mise en œuvre de cette réaction peut ouvrir une voie de synthèse de γ-dicétones ramifiées difficiles à obtenir par les méthodes classiques.

De très nombreuses additions radicalaires à des composés éthyléniques conduisant à des dérivés possédant des liaisons carbone-carbone ou carbone-hétéroatome ont été rapportées. Par contre, peu de travaux ont été effectués sur les composés acétyléniques. Pour ceux-ci, il ressort d'une mise au point de Julia ([1]), parue en 1969, que les additions radicalaires les plus étudiées conduisent à la formation d'une liaison carbone-hétéroatome, ce dernier pouvant être du soufre, de l'azote, du phosphore, un halogène. Plus récemment, des résultats concernant l'addition de dérivés halogénés [([2a]), ([2b]), ([2c])], de thiols [([2d]), ([2e])], d'hétérocycles oxygénés [([2f]), ([2g])] et d'esters ([2h]) ont été publiés.

Schlubach, Franzen et Dahl ([3a]) rapportent l'addition radicalaire à des carbures acétyléniques vrais (R—C≡C—H, R = H ou *n* Bu) d'aldéhydes (R'—CHO, R' = Me ou Et) en présence de peroxyde de benzoyle (PB) ou de rayonnement ultraviolet (UV).

Avec R = H, R' = Me et PB, ils obtiennent un mélange de composés qu'ils n'ont pu identifier. Avec R = *n* Bu, R' = Et et UV, il se forme un dérivé auquel ils attribuent par voie chimique la structure (II); ils proposent une suite de réactions que nous schématisons et généralisons ainsi :

R—C≡C—H + R'—Ċ=O ⟶ R—Ċ=CH—CO—R' (**a**) ⟶ R—CH=CH—CO—R' (I)

R—CH=CH—CO—R' + R'—Ċ=O ⟶ R—CH(CO—R')—ĊH—CO—R' (**b**) ⟶ R—CH(CO—R')—CH₂—CO—R' (II)

R—CH=CH—CO—R' + R'—Ċ=O ⟶ R—ĊH—CH(CO—R')—CO—R' (**c**) ⟶ R—CH₂—CH(CO—R')—CO—R' (III)

Cependant, en aucun cas, ils n'observent la formation de dicétones-1.3 (III), ni la présence de cétones α, β-éthyléniques (I).

Plus récemment, Bradshaw et coll. ([3b]) ont montré, lors de la photolyse du benzaldéhyde (R' = Ph) dans l'hexyne-1 (R = *n* Bu), qu'il s'effectue, en plus de la réaction de photolyse normalement attendue, une réaction d'addition conduisant à une cétone de type (I) et à une dicétone-1.4 de type (II).

Par ailleurs, Patrick ([4]) a étudié l'addition d'aldéhydes initiée par UV et surtout PB à des cétones α, β-éthyléniques ramifiées ou linéaires. Dans le cas du butanal et de l'oxyde de mésityle, analysé d'une manière détaillée, il recueille une fraction dicétonique constituée de 90 % de dicétone-1.4 et de 10 % de dicétone-1.3. Dans d'autres cas, lorsqu'une

réaction a lieu (pentène-3 one-2, décène-3 one-2, ...) il obtient des produits auxquels il attribue, par analogie avec l'exemple précédent une structure de type (II); mais, dans ces mélanges il n'a pas recherché les dicétones-1.3.

Pour approfondir ces résultats, nous avons repris l'étude de l'addition d'aldéhydes à des hydrocarbures acétyléniques vrais et à des cétones α, β-éthyléniques. Dans cet article, nous rapportons l'addition de l'acétaldéhyde (R' = Me) en présence d'UV ou de peroxyde de ditertiobutyle (PDTB) au pentyne-1 (R = *n* Pr) d'une part, à l'heptène-3 one-2 et à l'oxyde de mésityle d'autre part.

Avec le pentyne-1, une étude préalable nous a conduit à utiliser les rapports molaires suivants : aldéhyde/acétylénique/peroxyde (éventuellement) = 20/1/0,2. Le rendement global en produits d'addition ne dépasse pas 15 % par rapport au pentyne-1 mis en jeu. Les composés identifiés sont rassemblés dans le tableau suivant, les dosages étant effectués par chromatographie en phase gazeuse.

TABLEAU

Dérivés	UV (%)	PDTB (%)
trans-heptène-3 one-2	20	10
Heptène-4 one-2	5	< 5
n-propyl-3 hexanedione-2.5	70	85

1. *Trans*-HEPTÈNE-3 ONE-2 (I) (R = *n* Pr, R' = Me). — L'heptène-3 one-2 isolée est de configuration *trans* (RMN : J_{AB} = 16 Hz). Nous n'avons pu déceler, dans les conditions expérimentales, l'isomère *cis*; toutefois, les cétones α, β-éthyléniques *cis* de ce type, décrites dans la littérature, sont connues pour leur grande instabilité; elles sont sensibles, en particulier, aux effets thermiques et à l'action des acides ([5]).

Dans l'addition du benzaldéhyde à l'hexyne ([3b]) la fraction de monoaddition est un mélange en parties égales des deux isomères *cis* et *trans*. Avec les autres substrats, généralement le composé *cis* est prépondérant.

La formation des composés d'addition 1/1 passe par l'intermédiaire de radicaux vinyliques qui régissent la géométrie du dérivé final.

Singer a effectué récemment une mise au point sur ces radicaux ([6]). Ils peuvent posséder une configuration linéaire (hybridation *sp*) ou courbe (hybridation sp^2).

Dans le deuxième cas, l'inversion peut être rapide ou lente par rapport à la capture d'un atome d'hydrogène.

Pour un radical linéaire ou courbe avec inversion rapide, le rapport des produits ne dépend que de la différence des niveaux d'énergie des deux états de transition conduisant respectivement aux dérivés *cis* et *trans*.

Pour un radical courbe avec inversion lente, le rapport des produits est essentiellement lié aux populations relatives des deux formes courbes. Dans le cas limite, ce rapport reflète la stéréochimie de l'étape d'addition initiale.

Dans notre étude, le problème est complexe. En effet, les cétones α, β-éthyléniques initialement formées peuvent subir plusieurs transformations : possibilité d'isomérisation *cis-trans* en particulier sous l'influence de la lumière ultraviolette ou de la température; possibilité de migration de la double liaison; possibilité d'addition d'une deuxième molécule d'aldéhyde, avec des vitesses pouvant être différentes pour chacun des isomères.

Tous ces facteurs ne permettent pas de conclure aisément : en particulier, bien que ne l'ayant pas mise en évidence, nous ne pouvons pas affirmer que la cétone α, β-éthylénique *cis* ne se forme pas lors de la réaction d'addition. Nous poursuivons nos travaux afin d'éliminer cet aspect du problème étroitement lié à la structure du radical *a*.

2. Heptène-4 one-2. — Sa formation doit être attribuée à l'isomérisation de l'heptène-3 one-2 dans les conditions opératoires. Nous avons en effet montré sur l'isomère *trans*, qu'en présence d'UV ou de PDTB, la double liaison de la cétone α, β-éthylénique migre : par exemple au bout de 9 h d'irradiation, on trouve les cétones α, β- et β, γ-éthyléniques dans le rapport 70/30.

3. *n*-propyl-3 hexanedione-2.5 (II) (R = *n* Pr, R' = Me). — La fraction dicétonique est uniquement constituée de dicétone-1.4. Nous n'avons pu déceler la présence de la *n*-butyl-3 pentanedione-2.4 (III), (R = *n* Pr, R' = Me). Ceci peut s'expliquer par une plus grande stabilité du radical *b*.

Pour confirmer ce résultat, nous avons additionné l'acétaldéhyde à l'heptène-3 one-2 en présence de PDTB (rapport molaire 20/1/0,2). Seule la dicétone-1.4 se forme.

Par ailleurs, au cours de l'addition de l'acétaldéhyde sur l'oxyde de mésityle, nous avons mis en évidence la formation de dicétone-1.3 à côté de la dicétone-1.4 prépondérante (rapport 10/90).

Pour ces deux dernières réactions, une étude de l'influence des différents facteurs (rapport molaire, durée de la réaction, température, nature du peroxyde : PDTB, PB) montre que leur variation est sans effet sur la composition des fractions d'addition.

Ces deux séries de résultats ne sont pas en désaccord. En effet, dans le cas de l'addition à l'oxyde de mésityle, la réaction passe par les intermédiaires *d* et *e*.

$$(H_3C)_2C{=}CH{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}CH_3 + CH_3{-}\dot{C}{=}O$$

$$\to (H_3C)_2\underset{\displaystyle CO{-}CH_3}{\underset{|}{C}}{-}\dot{C}H{-}CO{-}CH_3 \;(\mathbf{d}) \longrightarrow (H_3C)_2\underset{\displaystyle CO{-}CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$$

$$\to (H_3C)_2\dot{C}{-}\underset{\displaystyle CO{-}CH_3}{\underset{|}{C}H}{-}CO{-}CH_3 \;(\mathbf{e}) \longrightarrow (H_3C)_2CH{-}\underset{\displaystyle CO{-}CH_3}{\underset{|}{C}H}{-}CO{-}CH_3$$

En regard des considérations usuelles, le radical intermédiaire *e* obtenu à partir de l'oxyde de mésityle est plus stable que le radical correspondant *c* obtenu à partir de l'heptène-3 one-2, ce qui explique la possibilité de formation de dicétone-1.3 dans un cas et pas dans l'autre.

Partie expérimentale. — Les additions d'acétaldéhyde au pentyne-1, à l'heptène-3 one-2 et à l'oxyde de mésityle, sont initiées soit par un peroxyde, soit par la lumière ultraviolette. Avec le PDTB, la durée et la température de réaction sont respectivement de 3 h et de 150°C; avec PB, elles sont de 8 h et de 90°C. Lorsque l'initiateur est l'UV, les addi-

tions sont effectuées à température ambiante et durent 9 h; on utilise un brûleur « Philips HPK 125 ». Après élimination des matières premières résiduelles, le mélange est fractionné (« Autoprep » A-700) et analysé par chromatographie, RMN, spectrométrie de masse et infrarouge. Les échantillons de référence sont synthétisés suivant des méthodes déjà connues : *trans*-heptène-3 one-2 ([7]), *n*-butyl-3 pentanedione-2.4 ([8]), *n*-propyl-3 hexanedione-2.5 ([9]).

(*) Séance du 29 octobre 1973.

([1]) M. JULIA, *Chemistry of acetylenes*, New York, 1969, p. 335.

([2]) (*a*) M. L. POUTSMA et P. A. IBARBIA, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 4038; (*b*) E. I. HEIBA et R. M. DESSAU, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3772; (*c*) R. M. KOPCHIK et J. A. KAMPMEIER, *Ibid.*, 90, 1968, p. 6733; (*d*) D. K. WEDEGAERTNER, R. M. KOPCHIK et J. A. KAMPMEIER, *Ibid.*, 93, 1971, p. 6890; (*e*) R. MANTIONE et H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2261; (*f*) P. SINGH, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 836; (*g*) G. AHLGREN, *Ibid.*, 38, 1973, p. 1369; (*h*) J. M. SURZUR et P. TEISSIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1611.

([3]) (*a*) H. H. SCHLUBACH, V. FRANZEN et E. DAHL, *Ann. Chem.*, 587, 1954, p. 124; (*b*) J. S. BRADSHAW, R. D. KNUDSEN et W. W. PARISH, *Chem. Comm.*, 1972, p. 1321.

([4]) T. M. PATRICK, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1269.

([5]) (*a*) G. GAMBONI, V. THEUS et H. SCHINZ, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 255; (*b*) V. THEUS, W. SURBER, L. COLOMBI et H. SCHINZ, *Ibid.*, 38, 1955, p. 239; (*c*) H. SCHINZ, *Kosmetik-Parfum-Drogen*, 1/2, 1955, p. 1.

([6]) L. A. SINGER, *Selective Organic Transformations*, II, Wiley Interscience, New York, 1972, p. 239.

([7]) (*a*) V. GRIGNARD et M. DUBIEN, *Ann. Chim.*, 1924, p. 287; (*b*) R. LOCQUIN, *Ibid.*, 1923, p. 32.

([8]) S. O. LAWESSON, P. G. JÖNSSON et J. TAIPALE, *Ark. Kemi*, 17, 1961, p. 447.

([9]) J. SCHALBAR, *Thèse*, Orsay, 1968.

École Nationale Supérieure de Chimie,
Chimie appliquée,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation de pyrroles à partir d'imines et d'imines α-halogénées. Influence du solvant et de la nature de l'halogène.* Note (*) de Mme **Lucette Duhamel**, MM. **Pierre Duhamel** et **Jean-Yves Valnot**, présentée par M. Henri Normant.

Le carbanion dérivé d'une imine réagit avec une imine α-halogénée, ou avec un halogène, pour conduire à des pyrroles trisubstitués **3**. Ce résultat est analogue à celui obtenu par action des métaux et organométalliques sur les imines α-halogénées. Dans ce dernier cas, le choix des conditions opératoires (nature du métal, du solvant ou de l'halogène) permet d'orienter la réaction vers la formation prédominante de l'un ou l'autre des deux pyrroles isomères **2** ou **3**.

Nous avons montré en 1971 [(1), (2)] que l'action de métaux tels que le lithium ou le magnésium, ou d'organométalliques tels que le bromure d'isopropylmagnésium sur les imines α-halogénées, permettait d'obtenir les pyrroles trisubstitués **2** ou **3**, ou le mélange des deux :

$$\underset{\mathbf{1}}{R-\overset{X}{\overset{|}{C}}H-CH=N-R'} \longrightarrow \mathbf{2} \text{ et/ou } \mathbf{3}$$

R, R, R, N, R' 2 ; R, R, N, R' 3

Dans une nouvelle série d'essais (3), nous avons fait agir les mêmes réactifs sur l'aldimine α-halogénée, $C_2H_5—CHX—CH=N—C(CH_3)_3$, et étudié les variations des proportions relatives des isomères **2** et **3**, en fonction de la nature du solvant et de l'halogène.

En ce qui concerne le magnésium, l'augmentation de basicité du solvant permet de retrouver les proportions de **2** et **3**, observées avec le lithium (tableau I).

TABLEAU I

Action des métaux sur $C_2H_5—CHBr—CH=N—C(CH_3)_3$

Influence du solvant

Métal	Solvant	% 3/(2 + 3)
Li.....................	Et_2O	95
Mg.....................	Et_2O	55
	THF	75
	THF/HMPT (3/1)	92

Avec le bromure d'isopropylmagnésium, on observe la même tendance (tableau II).

TABLEAU II

Influence du solvant sur la réaction

$$C_2H_5—CHBr—CH=N—C(CH_3)_3 \xrightarrow{(CH_3)_2CH-Mg-Cl} \mathbf{2}+\mathbf{3}$$

Solvant........	Hexane ou benzène	Et_2O	THF	Glyme	Et_2O/HMPT (3/1)
% 3/(2 + 3)..........	10	5	30	45	95

Enfin, les proportions des isomères **2** et **3**, obtenues avec ce dernier réactif, sont complètement inversées, quand on remplace, dans l'imine α-halogénée le brome par l'iode (tableau III).

TABLEAU III

Influence de la nature de X *dans* C_2H_5—CHX—CH=N—C$(CH_3)_3$

Réactif	Solvant	X	% 3/(2 + 3)
$(CH_3)_2CH$—Mg—Cl........	$(C_2H_5)_2O$	Br	5
		I	90

On constate donc que les proportions de pyrrole **3** ont tendance à augmenter, avec l'électropositivité du métal, la basicité du solvant et l'électropositivité de X.

Ces résultats sont compatibles avec un mécanisme ionique déjà suggéré ([2]) : attaque du carbanion, $[R—CH \cdots CH \cdots N—R']^{\ominus}$, sur l'imine α-bromée.

Nous avons été ainsi amenés à étudier l'action des imines α-halogénées sur un tel carbanion ([3]), préparé par une voie indépendante.

Avec le carbanion lithié ([4]), la réaction présente la même sélectivité que par action du lithium sur l'imine α-bromée :

C_2H_5—CH_2—CH=N—tBu —[1) Li—N$[CH(CH_3)_2]_2$; 2) C_2H_5—CHBr—CH=N—tBu ; Rdt : 14 %]→ 3,4-diéthyl-1-tBu-pyrrole (H$_5$C$_2$, C$_2$H$_5$, N—tBu) ←[Li ; Rdt : 32 %]— C_2H_5—CH(Br)—CH=N—tBu

De façon analogue, l'action des halogènes sur le carbanion précédent permet d'isoler des pyrroles trisubstitués. Il y a vraisemblablement formation initiale d'une imine α-bromée, qui réagit avec l'excès de carbanion :

$Li^{\oplus}$, C_2H_5—$[CH \cdots CH \cdots N]^{\ominus}$—C$(CH_3)_3$ —[X_2]→ pyrrole (H$_5$C$_2$, C$_2$H$_5$, N—C$(CH_3)_3$)

X_2	Rdt %
I_2............	12
ICl..........	20

La généralisation de cette réaction aux cétimines permet d'obtenir des pyrroles substitués en 2 et 5 :

$[CH_2 \cdots C(R) \cdots N]^{\ominus}$—$CH_3$, $Li^{\oplus}$ —[ICl]→ pyrrole (R, R, N—CH_3)

R	Rdt %	RMN >C—H
$(CH_3)_3C$...	12	5,8
C_6H_5......	25	6,3

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Stork et Brizzolara ([5]), et, plus récemment, par Wittig, Röderer et Fischer ([6]).

(*) Séance du 5 novembre 1973.

([1]) J. Y. Valnot, *Thèse 3e cycle*, Rouen, mai 1971.
([2]) P. Duhamel, L. Duhamel et J. Y. Valnot, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 1339.
([3]) P. Duhamel, L. Duhamel et J. Y. Valnot, Communication orale, Orsay, 21 septembre 1973.
([4]) G. Wittig et H. Reiff, *Angew. Chem.*, Int. Ed., 1968, p. 7.
([5]) G. Stork et A. Brizzolara, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 207.
([6]) G. Wittig, R. Röderer et Sven Fischer, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 3517.

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences et des Techniques
de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation de dicarboxy-3.4 furannes substitués par des chaînes thiénylalkyle et phénylalkyle.* Note (*) de M. **Louis Mavoungou Gones**, présentée par M. Henri Normant.

Une synthèse diénique suivie de la réaction d'Alder-Rickert, permet d'introduire deux groupements carbométhoxy en position 3 et 4 de diarylalkyle-2.5 furannes; l'un des deux noyaux aryle peut être thiophénique. Par cyclisation intramoléculaire des diacides correspondants, on accède à de nouveaux hétérocycles : Thiéno-[3'.2' : 4.5] cyclohepta-[1.2-*b*] naphto-[2.3-*d*] furanne; Thiéno-[3'.2' : 4.5] benzo-[4.5] bicyclohepta-[1.2-*b* : 2'.1'-*d*] furanne; Bis-benzo-[4.5] cyclohepta-[1.2-*b* : 2'.1'-*d*] furanne.

Les phénylalkyl-5 furfural **1** ($n = 1$ ou 2) préparés par réaction de Vilsmeier-Haack, sont susceptibles de constituer d'excellents intermédiaires dans les réactions d'annellation en série furannique.

Ainsi, condensés avec le phénylacétonitrile ou l'α-thiénylacétonitrile en présence d'éthylate de sodium, les aldéhydes **1** donnent les dérivés éthyléniques **2** [Ar = C_6H_5 (phényl), ou C_4H_3S (α-thiényl)]. Par action du sodium en milieu éthanolique, on réalise l'hydrogénolyse des fonctions nitrile pour obtenir les diarylalkyl-2.5 furannes **3**. Dans les conditions déjà indiquées ([1]), une synthèse diénique entre les composés **3** et l'acétylène dicarboxylate de méthyle (ADM) donne les dérivés d'addition **4**. Ces produits d'addition, tout comme leurs produits d'hydrogénation catalytique partielle en présence de charbon palladié **5** ne sont pas isolés. Par pyrolyse d'Alder-Rickert, les hydrogénats **5** sont transformés, en diesters furanniques **6**; une saponification dans la potasse éthanolique donne les diacides **7**. La cyclisation des diacides **7** dans l'acide polyphosphorique (APP) conduit à trois nouveaux systèmes hétérocycliques :

- Thiéno-[3'.2' : 4.5] cyclohepta-[1.2-*b*] naphto-[2.3-*d*] furanne **9**;
- Thiéno-[3'.2' : 4.5] benzo-[4.5] bicyclohepta-[1.2-*b* : 2'.1'-*d*] furanne **11**;
- Bis-benzo-[4.5] cyclohepta-[1.2- *b* : 2'.1'-*d*] furanne **12**.

Dans le cas du diacide **7** ($n = 1$, Ar = α-thiényle), nous constatons un phénomène identique à celui déjà décrit en série naphto-[2.3-*d*] furrannique ([1]). En effet, la dicétone **8** n'est pas isolée; elle s'énolise totalement en cétophénol **9** que l'anhydride acétique transforme en ester **10**.

TABLEAU

	n	Ar	Formule brute	É (°C/mmHg)	F (°C)	n_D^t
2.........	1	C_4H_3S	$C_{18}H_{13}NOS$	–	79	–
2.........	2	C_4H_3S	$C_{19}H_{15}NOS$	–	63	–
2.........	2	C_6H_5	$C_{21}H_{17}NO$	–	73	–
3.........	1	C_4H_3S	$C_{17}H_{16}OS$	220_{16}	–	$1{,}5750^{17}$
3.........	2	C_4H_3S	$C_{18}H_{18}OS$	220_{10}	–	$1{,}5733^{17}$
3.........	2	C_6H_5	$C_{20}H_{20}O$	223_{16}	–	$1{,}5650^{19}$
6.........	2	C_6H_5	$C_{24}H_{24}O_5$	–	73	–
6.........	1	C_4H_3S	$C_{21}H_{20}O_5S$	275_{20}	–	$1{,}5620^{19}$
6.........	2	C_4H_3S	$C_{22}H_{22}O_5S$	278_{15}	–	$1{,}5605^{19}$
7.........	1	C_4H_3S	$C_{19}H_{16}O_5S$	–	163	–
7.........	2	C_4H_3S	$C_{20}H_{18}O_5S$	–	179	–
7.........	2	C_6H_5	$C_{22}H_{20}O_5$	–	163	–

L'étude de ces différents produits en résonance magnétique nucléaire (RMN) [2] nous permet des constatations intéressantes. La différenciation des sommets 3 et 4 du furanne n'est pas observée dans les composés **3** correspondant à Ar = α-thiényle. Dans ce cas on note un signal unique d'intensité 2 pour ces protons : $n = 1$, $\delta_{H_{3,4}} = 5{,}80.10^{-6}$; $n = 2$, $\delta_{H_{3,4}} = 5{,}75.10^{-6}$. Cette différenciation apparaît au contraire entre les groupes méthyle des diesters correspondants **6** : $n = 1$ ou 2, $\delta_{CH_3} = 3{,}75.10^{-6}$ et $3{,}80.10^{-6}$. En raison de leur trop faible solubilité dans les solvants usuels, les composés **9**, **10**, **11** n'ont pu être encore étudiés en RMN.

Le tableau résume les constantes des dérivés **2**, **3**, **6**, **7**. Les nitriles **2** et les diacides **7** sont tous recristallisés dans l'éthanol. Les composés correspondant à $n = 1$ et $Ar = C_6H_5$ ont déjà été décrits [1].

DESCRIPTION DES AUTRES COMPOSÉS OBTENUS.

Phénéthyl-5 furfural **1** ($n = 2$) : $C_{13}H_{12}O_2$. E_{15} 183°; n_D^{21} 1,5816. *Spectre infrarouge* [3] : $\nu_{C=O}$, 1 670 cm^{-1}. *Spectre RMN* ($CDCl_3$, TMS) : $\delta_{CH_2-H_2C}$, 3.10^{-6}, *s*; δ_{H_4}, $6{,}1.10^{-6}$, *d*, $J_{3,4} = 3{,}8$ Hz; $\delta_{H_3 \text{ et } C_6H_5}$, 7,0 à $7{,}20.10^{-6}$, *m*; δ_{CHO}, $9{,}46.10^{-6}$, *s*.

Dihydro-4.5 *hydroxy*-12 *thiéno*-[3'.2' : 4.5] *cyclohepta*-[1.2-*b*] *naphto*-[2.3-*d*] *furannone*-13, **9**, $C_{19}H_{12}O_3S$. F (toluène), 226°. *Spectre infrarouge :* (KBr) : ν_{OH}, 3 200 à 2 700 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$, 1 635 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$, 1 610, 1 590, 1 570, 1 540, 1 525 et 1 500 cm^{-1}.

Dihydro-4.5 *acétoxy*-12 *thiéno*-[3'.2' : 4.5] *cyclohepta*-[1.2-*b*] *naphto*-[2.3-*d*] *furannone*-13 **10**, $C_{21}H_{14}O_4S$. F (toluène) 180°. *Spectre infrarouge :* (KBr) : $\nu_{C=O\,acétate}$ 1 760 cm^{-1}; $\nu_{C=O\,cetone}$, 1 625 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$, 1 610, 1 575, 1 530 et 1 500 cm^{-1}.

Tétrahydro-4.5.7.8 *thiéno*-[3'.2' : 4.5] *benzo*-[4.5] *bicyclohephta*-[1.2-*b* : 2'.1-*d*] *furannedione*-13.14 **11**, $C_{20}H_{16}O_3S$. F (nitrométhane) 243°. *Spectre infrarouge* (KBr) : $\nu_{C=O}$, 1 650 et 1 625 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$, 1 590, 1 580 et 1 520 cm^{-1}.

Tétrahydro-5.6.8.9 *bis-benzo*-[4.5] *cyclohepta*-[1.2-*b* : 2'.1'-*d*] *furannedione*-14.15 **12** (4), $C_{22}H_{16}O_3$. F (CH_3CO_2H) 224°. *Spectre infrarouge* ($CHCl_3$) : $\nu_{C=O}$, 1 670 cm^{-1}; (KBr) : $\nu_{C=O}$, 1 660 et 1 640 cm^{-1}. *Spectre RMN* ($CDCl_3$, TMS) : $\delta_{H_{5,6,8,9}}$, 3,05.10^{-6}, *s*; $\delta_{H_{2,3,4,10,11,12}}$, 7,33.$10^{-6}$, *m*; $\delta_{H_{1,13}}$, 7,75.10^{-6}, *m*.

Les microanalyses des produits obtenus (5) sont en accord avec les structures proposées. Les détails expérimentaux ainsi que les développements de cette réaction d'annellation seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 12 novembre 1973.

(1) L. MAVOUNGOU GOMES, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 750.

(2) Spectres RMN enregistrés sur appareils « Jeol 100 » et « Varian T 60 », au Groupe de Recherche de Physicochimie structurale de Rennes, et à l'École Supérieure d'Agriculture d'Angers.

(3) Spectres infrarouges enregistrés sur le spectrographe « Perkin-Elmer n° 257 », par Mlle M. H. Hidrio.

(4) La nomenclature de ce composé est due au Professeur N. Lozac'h, Faculté des Sciences de Caen et au Docteur K. L. Loening, Chemical Abstract Service, Ohio, State University, Columbus (U. S. A.).

(5) Analyses dues aux Laboratoires Rhône-Poulenc et à M. Dorme.

Équipe de Recherche C. N. R. S. n° 14,
Université Catholique de l'Ouest,
B. P. n° 858,
49005 *Angers-Cedex*
et
Laboratoire de Chimie organique,
U. E. R. des Sciences médicales et pharmaceutiques,
16, *boulevard Daviers,*
49000 *Angers.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse de cyclopropylallènes.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Dulcère**, **Gérard Gil** et **Marcel Bertrand**, transmise par M. Max Mousseron.

L'hydrolyse de lithiens préparés à partir de bromo-1, ène-3, ynes-5 conduit à des cyclopropylallènes.

Divers résultats expérimentaux conduisent à admettre l'existence d'un équilibre entre le magnésien du bromure de cyclopropylcarbinyle et le magnésien du bromure d'allylcarbinyle ([1]).

$$\triangleright\!-CH_2MgBr \rightleftharpoons\ =\!\!\diagdown\!\!\diagup\!-MgBr$$

L'action des réactifs électrophiles sur ces magnésiens conduit essentiellement à des produits ouverts, sauf en présence de substituants phényle sur la double liaison; dans ce cas on obtient des produits cyclisés avec des rendements de 4 à 10 % ([2]).

Ø, Ø ... Mg Br ⇌ (éther) ... Ø, Ø, Mg Br —HX→ Ø, Ø, CH₃, CH₂ (80-86 %) + Ø, Ø (4-10 %)

D'autres études ont montré que le cyclopropylcarbinyllithium peut être préparé mais qu'il s'isomérise également en allylcarbinyllithium, à une vitesse qui dépend de la concentration en éther de la solution ([3]).

La condensation des réactifs électrophiles sur ces lithiens permet néanmoins d'obtenir des produits cyclisés avec des rendements acceptables selon les solvants employés.

Nous présentons dans cette Note les résultats obtenus par hydrolyse des lithiens **4** *a* et **4** *b* qui ont avec l'allylcarbinyllithium une analogie évidente.

Ces lithiens sont préparés par action directe du lithium sur les bromo-1 ène-3 ynes-5 **3** *a* et **3** *b*, au reflux de l'éther pendant 20 h.

Les deux bromures **3** *a* et **3** *b* ont été synthétisés en deux étapes à partir de la cyclopropylméthylcétone **1** préparée selon ([4]).

1 (O) —HC≡C MgBr→ **2a** (OH) —HBr→ **3a** (Br)

1 —$CH_3C{\equiv}C$ MgBr→ **2b** (OH) —HBr→ **3b** (Br)

a. La condensation sur **1** du monomagnésien de l'acétylène selon ([5]) d'une part, et du magnésien du propyne d'autre part, conduit aux alcools acétyléniques **2** *a* et **2** b.

b. Les bromures conjugués correspondants **3** *a* et **3** *b* sont obtenus par action directe de l'acide bromhydrique à 48 % ([6]).

On isole, après hydrolyse des lithiens **4** *a* et **4** *b*, les cyclopropylallènes **5** *a* (30 %) et **5** *b* (27 %), dont les données spectrales sont les suivantes :

5a — H (b), H (b), CH_3(a), H(d), H(c)

5b — CH_3(a), (c)H, CH_3(b), H(d), H(d)

		5a	5b
Infrarouge (cm^{-1})	ν (CH_2 cyclopr.)	3 080 F	3 080 F
	ω (cycle)	1 020 F	1 018 F
	ν (C=C=C)	1 950 FF	1 960 f
RMN (10^{-6})	H_a	1,68; tripl. dédoublé J_{ab} = 2,8 Hz J_{ac} = 0,35 Hz	1,62; doubl. J_{ac} = 7 Hz
	H_b	4,57; quadrup. dédoublé J_{bc} = 1,9 Hz	1,68; doubl. J_{bc} = 2,8 Hz
	H_c	0,3-1,3; massif	4,92; massif largeur mi-haut. 16 Hz
	H_d	» »	0,2-1,3; massif

On observe donc dans cette réaction une isomérisation de l'ényne en diène cumulé, qui est à rapprocher des résultats obtenus lors de l'hydrolyse des magnésiens des bromo-1 ène-2 ynes-4 **6**.

On sait en effet que ces magnésiens ont une structure vinylallénique, et que leur hydrolyse conduit à des vinylallènes ([7]).

6 (Br) —Mg, éther→ (MgBr) —H_2O→

La structure des lithiens **4** et leurs réactions avec des réactifs électrophiles autres que l'eau sont actuellement en cours d'étude.

Il semble qu'il n'existe à ce jour qu'une seule méthode de synthèse de cyclopropylallènes ([8]). L'hydrolyse des lithiens du type **4** constitue une nouvelle voie d'accès à ces composés.

(*) Séance du 29 octobre 1973.

([1]) J. D. Roberts et R. H. Mazur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2509.

([2]) M. E. Howden, *Ph. D. Thesis*, California Institute of Technology, Pasadena, California, 1962; *Organic Chemistry*, 4, Academic Press, 1965, p. 219.

([3]) P. T. Lansbury, V. A. Pattison, W. H. Clément et J. D. Sidler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2247.

([4]) G. W. Cannon, R. C. Ellis et J. R. Leal, *Organic Syntheses*, 31, 1951, p. 74.

([5]) L. Skattebol, E. R. H. Jones et M. C. Whiting, *Organic Syntheses*, 39, 1959, p. 56.

([6]) M. Julia, S. Julia et R. Guegan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1072.

([7]) J. P. Dulcère, M. L. Roumestant et J. Gore, *Tetrahedron letters*, 1972, p. 4465.

([8]) Y. M. Slobodin, V. V. Maiorova et A. P. Khitrov, *Zh. Org. Khim.* (U. R. S. S.), 5, 1969, p. 851; J. Grimaldi et M. Malacria, Communication personnelle.

Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 109,
Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo,
13003 *Marseille.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques marqueurs par affinité dérivés de l'acétylcholine.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **Pierre Roger**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

On décrit la synthèse de sels bis-quaternaires dérivés du résorcinol, possédant une chaîne réactive, capables de se fixer de façon irréversible dans, ou près, du site actif de la cholinestérase ou du récepteur cholinergique.

On sait tout l'intérêt que présentent les substances qui sont capables d'être fixées dans la partie active d'une grosse molécule biologiquement importante, enzyme ou récepteur, et de s'y fixer par une liaison covalente ([1]).

La présente Note ([2]) décrit la synthèse de certains bis-ammoniums-quaternaires possédant une fonction propre à en effectuer la fixation. F. G. Tazieff-Depierre ([3]) les a étudiés sur l'acétylcholinestérase et J. P. Changeux ([4]) sur le récepteur cholinergique.

Belleau et Tani ([5]) avaient montré que la possession d'une fonction aziridinium permettait à des analogues d'acétylcholine d'être fixés dans le site actif d'une acétylcholinestérase (érythocytes de bœuf). Les sels de phényltriméthylammoniums possédant en para une fonction diazonium peuvent se fixer sur l'acétylcholinestérase ([6]) ou la membrane excitable de l'électroplaque ([7]) en la bloquant.

Les molécules possédant deux fonctions ammonium quaternaires ont une plus grande affinité pour l'acétylcholinestérase ([8]). De nombreux bis-ammonium-quaternaires ont été préparés et se sont montrés d'actifs agonistes ou antagonistes de l'acétylcholine. La distance optimale entre les deux pôles positifs serait de 14 Å environ ([9]).

Les recherches sur les curarisants de synthèse effectuées dans ce laboratoire ([10]) ayant montré l'intérêt des sels bis et tri-quaternaires dérivés des bis et tri-(dialkylaminoéthoxy) benzènes, nous avons été conduits à prendre des molécules de ce type comme point de départ et à y attacher une « ancre » réactive.

Cette série comprend un curarisant remarquable par sa spécificité ([10]), le triiodoéthylate de gallamine (2 559 F) **1** portant trois chaînes identiques en position-1.2.3. Parmi les analogues à deux chaînes, le dérivé méta **2**, d'une activité curarisante moindre, possède par contre une action anticholinestérasique notable.

Nous sommes donc partis du nitro-4 résorcinol ([11]) et l'avons traité par le diéthylamino-1 chloro-2 éthane pour obtenir la diamine **3**. Cette diamine a été quaternarisée deux fois par l'iodure d'éthyle en **4** et le groupe nitro réduit catalytiquement en amine **5**. On peut aussi réduire la nitrodiamine **3** en triamine **6**. Les amines **5** et **6** ont été acylées par les anhydrides appropriées en dérivés acétylés, iodacétylés et crotonoylés. Les chaînes iodacétamido et crotonamido ont été recommandées ([1]) pour effectuer l'attachement de pseudosubstrats à la grosse molécule cible par réaction avec des fonctions nucléophiles voisines du site actif.

Partie expérimentale. — (*Nitro*-4 *phénylène*-1.3 *dioxy*) *diéthylène bis*-(*diéthylamine*) **3**. — A 31 g (0,2 mole) de nitro-4 résorcinol dans 100 cm^3 de méthanol anhydre, on ajoute 27 g (0,5 mole) de méthylate de sodium; après apparition de la coloration rouge du sel de sodium du nitro-4 résorcinol, on ajoute 500 cm^3 de toluène et on élimine par distillation le méthanol. On refroidit à la température ordinaire, puis on ajoute 81 g (0,6 mole) de β-chlorodiéthylaminoéthane et chauffe au reflux jusqu'à disparition de la coloration rouge.

Le mélange réactionnel est lavé à la soude diluée, puis à l'eau. La phase organique est extraite par une solution d'acide sulfurique 3 N. La phase aqueuse est alors amenée à pH alcalin, extraite à l'éther, séchée sur sulfate de sodium, évaporée et distillée sous vide : 48 g (68 %); $\acute{E}_{0.5}$ 180°. $C_{18}H_{31}N_3O_4$. Infrarouge : bandes à 2 950, 2 800, 1 530, 1 350 et 1 275 cm^{-1}.

Iodure de (nitro-4 phénylène-1.3 dioxy) diéthylène bis-(triéthyl-ammonium) **4**. — 15 g (43 mmoles) du produit **3** sont chauffés au reflux avec 45 g (156 mmoles) d'iodure d'éthyle pendant 2 h. Après évaporation de l'excès d'iodure d'éthyle, le produit gommeux est cristallisé dans le minimum d'éthanol : 25 g (85 %); F 194°. $C_{22}H_{41}N_3O_4I_2$.

$O-CH_2-CH_2-NEt_3^+I^-$ / $O-CH_2-CH_2-NEt_3^+I^-$ / $O-CH_2-CH_2-NEt_3^+I^-$

1 2559F

$O-CH_2-CH_2-NEt_3^+I^-$ / $O-CH_2-CH_2-NEt_3^+I^-$

2 2557 F

O_2N — $O-CH_2-CH_2-NEt_2$ / $O-CH_2-CH_2-NEt_2$

3

O_2N — $O-CH_2-CH_2-NEt_3^+I^-$ / $O-CH_2-CH_2-NEt_3^+I^-$

4

R—HN — $O-CH_2-CH_2-NEt_2$ / $O-CH_2-CH_2-NEt_2$

R—HN — $O-CH_2-CH_2-NEt_3^+I^-$ / $O-CH-CH-NEt_3^+I^-$

6 : R = H
7 : R = CH_3—CO
12 : R = I—CH_2—CO (CT 5262)
13 : R = CH_3—CH=CH—CO—

5 : R = H
8 : R = CH_3—CO—
10 : R = I—CH_2—CO (CT 5263)
11 : R = CH_3—CH=CH—CO— (CT 5272)
9 : R—NH remplacé par —N_2^+ BF_4^- (CT 5260).

Iodure d'(amino-4 phénylène-1.3 dioxy) diéthylène bis-(triéthyl-ammonium) **5**. — 2 g (3 mmoles) du produit **4**, en solution dans 100 cm^3 de méthanol, sont hydrogénés en présence de 100 mg de palladium sur charbon à 10 %, à la pression ordinaire et à une température de 50°. Après absorption de 225 cm^3 d'hydrogène (théorie = 200 cm^3), le catalyseur est éliminé par filtration, et, la solution évaporée sous vide. On obtient une huile brune que l'on chromatographie sur colonne d'alumine; on élue d'abord (chloroforme) des impuretés puis (éthanol) une huile jaune qui cristallise : 1,38 g (72 %); F 135° (dans l'éthanol). $C_{22}H_{43}N_3O_2I_2$.

(Amino-4 phénylène-1.3 dioxy) diéthylène bis-(diéthylamine) **6**. — 3,6 g (10 mmoles) du produit **3**, en solution dans 100 cm^3 de méthanol, sont hydrogénés à la pression ordinaire et à la température de 25°, en présence de 100 mg de palladium sur charbon à 10 %. Après

absorption de 760 cm^3 d'hydrogène (théorie = 700 cm^3), le catalyseur est filtré, et la solution évaporée à sec. L'huile obtenue est distillée sous vide : 2.5 g (75 %); $É_{0,2}$ 175°. $C_{18}H_{33}N_3O_2$.

(*Acétamido*-4 *phénylène*-1.3 *dioxy*) *diéthylène bis*-(*diéthylamine*) **7**. — A 1 g (3 mmoles) du produit **6** dans 25 cm^3 de chloroforme, on ajoute à la température ordinaire 1 g (12 mmoles) de chlorure d'acétyle. Après évaporation sous vide, le résidu est repris par l'eau. On amène à pH 8 et on extrait à l'acétate d'éthyle, sèche sur sulfate de sodium. L'évaporation fournit une huile orangée que l'on filtre sur alumine dans le chloroforme : 0,9 g (80 %). $C_{20}H_{35}N_3O_3$.

Iodure d'(*acétamido*-4 *phénylène*-1.3 *dioxy*) *diéthylène bis*-(*triéthyl-ammonium*) **8**. — 0,5 g (1,5 mmoles) du produit **7** sont portés au reflux dans un excès d'iodure d'éthyle pendant 4 h. Après évaporation et reprise à l'éther anhydre, on obtient une poudre crème : 800 mg (80 %); F 190° (éthanol-éther). $C_{24}H_{45}N_3O_3I_2$.

(*Iodoacétamido*-4 *phénylène*-1.3 *dioxy*) *diéthylène bis*-(*diéthyl-amine*) **12**, CT 5262. — A 0,5 g (1,5 mmoles) du produit **6** dans 20 cm^3 d'éther, on ajoute 0,7 g (3,5 mmoles) de chlorure d'iodoacétyle. Après 12 h d'agitation, le précipité obtenu est filtré, puis lavé à l'éther anhydre. On le dissout dans 50 cm^3 d'acide chlorhydrique N, lave la solution acide à l'éther, puis on neutralise par le carbonate de sodium. L'extraction par l'acétate d'éthyle donne un produit pulvérulent après évaporation.

En utilisant comme éluant l'acétate d'éthyle à 30 % d'éthanol, la chromatographie sur colonne d'alumine conduit à un produit cristallisant après évaporation du solvant : 300 mg (40 %); F_{inst} 150°. $C_{20}H_{34}N_3O_3I$.

Iodure d'(*iodoacétamido*-4 *phénylène*-1.3 *dioxy*) *diéthylène bis*-(*triéthylammonium*) **10**, CT 5263. — 0,25 g (0,4 mmole) du produit **5** sont mis en solution dans 5 cm^3 de méthanol anhydre. On ajoute à la température ordinaire 250 mg (0,6 mmole) d'anhydride iodoacétique et on agite le mélange réactionnel pendant 24 h. La solution, évaporée à sec sous vide, donne un résidu qui est lavé à l'éther et à l'acétone anhydre.

La chromatographie sur colonne d'alumine fournit dans l'éthanol un produit pulvérulent : 200 mg (60 %); F 120° (déc.). $C_{24}H_{44}N_3O_3I_3$.

(*Crotonamido*-4 *phénylène*-1.3 *dioxy*) *diéthylène bis*-(*diéthylamine*) **13**. — A 1,6 g (5 mmoles) du produit **6** dans 50 cm^3 d'éther anhydre, on ajoute 0,52 g (5 mmoles) de chlorure de crotonoyle dans 10 cm^3 d'éther. Après une agitation de 12 h, le précipité, très hydroscopique, lavé à l'éther, est dissous dans l'eau et la solution amenée à pH 8. On extrait à l'éther, sèche sur sulfate de sodium. Après évaporation, on obtient une huile que l'on filtre sur alumine dans le chloroforme : 1,4 g (73 %).

Iodure de (*crotonamido*-4 *phénylène*-1.3 *dioxy*) *diéthylène bis*-(*triéthylammonium*) **11**, CT 5272. — A 1 g (2,4 mmoles) du produit **13** dans 50 cm^3 de chloroforme, on ajoute 5 g d'iodure d'éthyle et on chauffe au reflux pendant 24 h. L'évaporation sous vide conduit à un résidu que l'on chromatographie sur colonne d'alumine dans l'éthanol. Après concentration des fractions, on obtient des cristaux blancs : 1,1 g (52 %); F 211° (éthanol). $C_{26}H_{47}N_3O_3I_2$.

Fluoroborate de (*diazonium*-4 *phénylène*-1.3 *dioxy*) *diéthylène bis*-(*triéthylammonium*) **9**, CT 5260. — A 0,5 g (0,787 mmole) du produit **5** en solution dans 4 cm^3 d'acide fluoroborique à 50 %, on ajoute à −15°, goutte à goutte, 60 mg (0,8 mmole) de nitrite de sodium en solution dans 0,5 cm^3 d'eau. Après 15 mn d'agitation, la solution est filtrée,

puis on ajoute 10 cm^3 d'éthanol et on refroidit à −25°. On obtient un précipité légèrement coloré et hygroscopique, qui est lavé à l'éther anhydre et séché en présence d'acide sulfurique dans un dessiccateur : 300 mg (48 %); F 120°. $C_{22}H_{41}N_4O_2$ $(BF_4)_3$, $NaBF_4$, 3 H_2O. Bande infrarouge à 2 250 cm^{-1} (diazonium).

(*) Séance du 8 octobre 1973.

(¹) B. R. Baker, *Design of active site-directed irreversible enzyme inhibitors*, J. Wiley and Sons, New York, 1967.

(²) Ces résultats font partie du Mémoire présenté au Conservatoire national des Arts et Métiers par Pierre Roger le 27 octobre 1970.

(³) F. Tazieff-Depierre et L. Martin (à paraître).

(⁴) J. C. Meunier, R. Sealock, R. Olsen et J. P. Changeux, soumis pour publication à *European J. of Biochemistry*.

(⁵) B. Belleau et H. Tani, *Mol. Pharmacol.*, 2, 1966, p. 411.

(⁶) L. Wofsy et D. Michaeli, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 58, 1967, p. 2296.

(⁷) J. P. Changeux, T. R. Podleski et L. Wofsy, *Ibid.*, 58, 1967, p. 2063.

(⁸) R. B. Barlow et H. R. Ing, *Nature*, 161, 1948, p. 718; K. Kimura, K. Umra et C. Pfeiffer, *J. Pharmacol.*, 95, 1954, p. 149.

(⁹) F. Bergmann et R. Segal, *J. Biochem.*, 58, 1954, p. 692; A. Todrick, *J. Pharmacol.*, 9, 1954, p. 76.

(¹⁰) D. Bovet, F. Depierre et Y. de Lestrange, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 74; F. Depierre, *Ibid.*, 225, 1947, p. 956; Y. de Lestrange, *Ann. Pharm. Fr.*, 6, 1948, p. 450.

(¹¹) C. G. Travagli, *Atti. Accad. Sci. Ferrera*, 27, 1950, p. 3; *Chem. Abstr.*, 45, 1951, p. 7544 *e*.

Institut Pasteur,
Service de Chimie thérapeutique,
28, *rue du Docteur-Roux,*
75015 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la température sur l'adsorption des mélanges binaires liquides sur les gels de silice.* Note (*) de MM. **Louis Robert**, **Chabane Chelghoum** et **Jean-Paul Goiffon**, présentée par M. Georges Champetier.

Les quantités adsorbées en excès sur un gel de silice à partir de mélanges binaires se trouvant éloignés de leur température critique de dissolution diminuent régulièrement quand la température croît; cependant pour le mélange éthanol-benzène, la diminution de la quantité d'alcool adsorbée, assez forte entre 10 et 20°C, devient négligeable entre 25 et 35°C.

Pour un mélange au voisinage de sa température critique de dissolution, acide acétique-cyclohexane, quand la température diminue en se rapprochant de la température critique de dissolution, on observe un accroissement de la quantité d'acide adsorbée qui est très différent selon la porosité du gel de silice. Cette différence est interprétée par la limitation du nombre de couches de molécules d'acide adsorbées, limitation qui varie selon le rayon des pores de ces gels.

On possède peu de données concernant l'influence de la température sur l'adsorption par les solides à partir des mélanges liquides. Rao ([1]) a montré que pour les mélanges binaires complètement miscibles, l'adsorption sélective diminue généralement quand la température augmente, bien que pour le mélange éthanol-benzène sur gel de silice il n'y ait pas de diminution significative. La diminution de l'adsorption par accroissement de la température a été mise en évidence aussi par divers auteurs [([2]), ([3]), ([4])]. Les résultats de Schay et coll. ([4]) sont en désaccord avec ceux de Rao pour le mélange éthanol-benzène sur gel de silice, système pour lequel ces auteurs indiquent une variation relative maximale de 0,5 % par degré de la quantité d'éthanol adsorbée dans le domaine 0-40°C.

Pour les mélanges de liquides partiellement miscibles, il a été montré ([5]), pour le mélange acétique-*n* heptane, que au-dessous de la température critique de dissolution on observe un accroissement indéfini de la quantité adsorbée pour une concentration égale à la concentration limite de solubilité.

Nous avons étudié, entre 5 et 35°C, les mélanges suivants, entièrement miscibles : benzène-cyclohexane, acétone-cyclohexane, éthanol-cyclohexane et éthanol-benzène, sur un gel de silice commercial, le gel « Davison » n° 92, gel microporeux de 750 m^2/g. Nous avons déterminé pour les mélanges équimoléculaires la quantité adsorbée en excès, v_A^a, exprimée en μ mole par mêtre carré, par la méthode d'analyse frontale, en opérant avec des colonnes thermostatées par circulation d'eau. Les résultats que nous avons obtenus sont indiqués dans la figure 1. Sauf pour le mélange éthanol-benzène, la diminution de v_A^a est linéaire dans le domaine de température étudié. De la pente de ces droites, on déduit un coefficient de température, donné par $100\,(1/v_A^a)\,(\Delta v_A^a/\Delta t)$, qui autour de 20°C présente les valeurs suivantes :

Benzène-cyclohexane	— 0,76 %
Acétone-cyclohexane	— 0,52
Éthanol-cyclohexane	— 0,42

En ce qui concerne le mélange éthanol-benzène, on observe une assez forte décroissance de v_A^a entre 5 et 20°C, suivie d'une décroissance de plus en plus faible jusqu'à 35°C. Le

coefficient de température vaut -2% à 10°C, $-0{,}9\%$ à 20°C pour devenir pratiquement nul au-dessus de 25°C. Ce résultat montre qu'il n'y a pas forcément désaccord entre le fait que Rao ait trouvé un coefficient de température pratiquement nul et que par contre Schay ait indiqué l'existence d'une certaine influence de la température.

Cas du mélange acide acétique-cyclohexane. — L'un de nous a montré [6] que le mélange acide acétique-cyclohexane à 20°C avait un comportement anormal vis-à-vis d'un gel de silice mésoporeux (gel « Davison » n° 62, 370 m^2/g), ce qui pouvait s'expliquer par une adsorption de l'acide en multicouches, due à une sorte de démixion interfaciale quand la température est voisine de la température critique de dissolution. Nous avons étudié ce mélange en fonction de la température vis-à-vis de trois gels de silice : le gel mésoporeux « Davison » n° 62, le gel microporeux « Davison » n° 92 utilisé plus haut et un gel « Merck » pour chromatographie n° 7754, de 340 m^2/g.

La température critique de dissolution du mélange acide acétique-cyclohexane est très sensible aux traces d'eau contenue dans l'acide. L'acide acétique glacial a été traité à

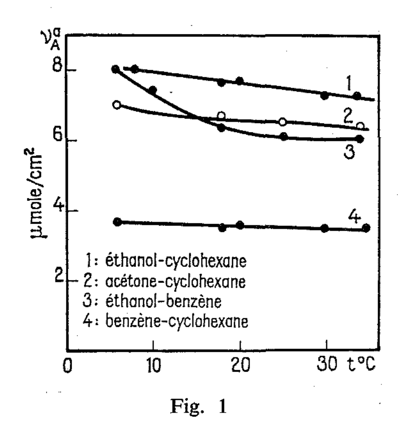


Fig. 1

reflux avec un excès d'anhydride acétique, puis distillé. Avec cet acide nous avons obtenu une température critique de dissolution de 10°C.

Nous avons déterminé v_A^a pour un mélange équimoléculaire d'acide et de cyclohexane à des températures comprises entre 15 et 35°C. Les résultats sont indiqués dans la figure 2, où on a aussi porté en ordonnées les valeurs d'aire d'encombrement superficiel de la molécule d'acide, $\sigma_A^a = 10^{26}/N\,v_A^a$, correspondant à l'hypothèse d'une adsorption en monocouche.

Pour le gel « Davison » n° 62, quand la température diminue, on observe une courbe croissant tout d'abord rapidement, puis semblant tendre vers une limite correspondant à σ_A^a de l'ordre de 7 Å². Le gel « Merck » se comporte de façon analogue, bien que l'accroissement de σ_A^a soit moins important, σ_A^a tendant vers une valeur de 9 Å². Pour le gel « Davison » n° 92, on observe un accroissement linéaire, comme dans les cas vus plus haut, σ_A^a n'atteignant plus que 18 Å².

La molécule d'acide acétique est adsorbée sous forme de son dimère, en étant vraisemblablement couchée sur la surface. D'après les données de Gasser et Kipling [7], l'aire d'encombrement superficiel par molécule d'acide vaut $\sigma = 21$ Å² (adsorption en phase gazeuse sur un noir de carbone). Wright et Akhtar indiquent une valeur de 28 Å² [8]

pour la molécule couchée et de 25,8 Å^2 pour la molécule perpendiculaire à la surface. Nous pouvons admettre une valeur de l'ordre de 25 Å^2. On peut donc interpréter les courbes obtenues de la façon suivante. Au fur et à mesure qu'on se rapproche de la température critique de dissolution, la phase adsorbée est formée de couches de plus en plus nombreuses de molécules d'acide (phénomène de démixion interfaciale); ce nombre de

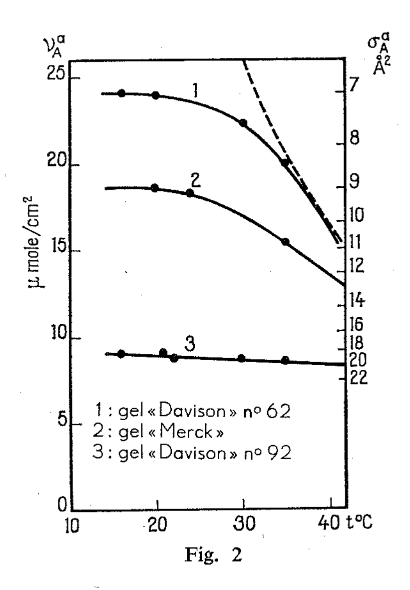


Fig. 2

couches pourrait croître théoriquement de façon très importante (courbe en pointillé, *fig.* 2), mais ce nombre est en fait limité par la dimension des pores de l'adsorbant. Avec le gel « Davison » n° 62, cette limite serait de 3,6 couches en moyenne sur les parois des pores; elle serait de 2,8 couches pour le gel « Merck » et 1,4 couche pour le gel « Davison » n° 92. En admettant que l'épaisseur d'une couche de molécules d'acide soit de l'ordre de 4,4 Å (diamètre des groupements méthyle), le rayon moyen des pores de ces trois gels serait respectivement de l'ordre de 16, 13 et 6 Å. L'étude de la courbe de répartition des dimensions de pore de ces trois gels par les méthodes conventionnelles d'adsorption d'azote nous permettra de confirmer ou d'infirmer l'interprétation des phénomènes observés au voisinage de la température critique de dissolution.

(*) Séance du 29 octobre 1973.

(1) M. R. Rao, *J. Indian Chem. Soc.*, 12, 1935, p. 371.
(2) T. E. Groves, S. T. Bowden et W. J. Jones, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 66, 1947, p. 645.
(3) J. J. Kipling et D. B. Peakall, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4828.
(4) G. Schay, L. G. Nagy et T. Szekrengery, *Periodica Polytechnica*, 6, 1962, p. 91.
(5) K. G. Krasilnikov et A. V. Kiselev, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 63, 1948, p. 693.
(6) L. Robert, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 309.
(7) C. G. Gasser et J. J. Kipling, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 710.
(8) E. H. M. Wright et B. A. Akhtar, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 1970, p. 990.

Faculté des Sciences,
Département de Chimie,
2, *rue Didouche-Mourad,*
Alger, Algérie.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Complexes dinucléaires d^8 des métaux de transition : réaction d'addition oxydante des dérivés* $[Rh^{I}Cl(CO)PZ_3]_2$. Note (*) de MM. **Michaël Doyle** et **René Poilblanc**, transmise par M. Fernand Gallais.

Des complexes dinucléaires μ-halogénés du rhodium (I) présentent des réactions d'addition oxydante avec les halogénures d'acyle qui conduisent à des complexes dinucléaires du rhodium (III). La réactivité des complexes dinucléaires dans ce cas, paraît plus élevée que celle des dérivés mononucléaires correspondants. Des échanges d'halogène entre l'halogénure d'acyle et les complexes du rhodium (III) ont été de plus observés.

La disponibilité de complexes (I) dinucléaires du rhodium d^8 de type $[RhX(CO)PZ_3]_2$ où X = halogène et $Z_3 = Me_2Ph$, Me_3, $(OMe)_3$, ... [(1), (2)] et leur intérêt potentiel en catalyse (3) ont justifié l'étude de leur réaction d'addition oxydante (4).

L'addition d'un halogénure d'acyle (RCOX) à une solution d'un complexe (I) dans le toluène conduit au dérivé $[RhX_2(RCO)COL]_2$ (III) [*voir* aussi la référence (1)] avec un rendement presque quantitatif.

Les complexes dinucléaires (I) étudiés semblent, de fait, plus réactifs que les dérivés mononucléaires correspondants $RhX(CO)(PZ_3)_2$ (II). Nous avons en particulier étudié les réactions avec le chlorure d'acétyle de (I) et (II) pour X = Cl et Z = OMe dans le toluène à 25°C. Avec le complexe dinucléaire (I) la réaction est rapide et pratiquement terminée en quelques minutes tandis qu'aucune réaction n'est observée avec (II) au bout de 5 h. Cette différence de réactivité est difficile à interpréter en terme d'effects électroniques puisque le rapport du coordinat donneur au métal, L/Rh est moitié dans (I) de ce qu'il est dans (II); on attendrait au contraire une charge électronique sur le métal central plus importante en (II) qu'en (I) et des réactivités variant par conséquent suivant le même ordre. De fait, la contrainte stérique [(5), (6)] plus faible sur le complexe (I) est certainement un facteur déterminant de sa réactivité. On peut noter d'ailleurs, qu'au sein de la série des complexes (I), l'accroissement de réactivité attendu lorsque la basicité de PZ_3 augmente, est effectivement observé : le chlorure de benzoyle ne réagit pas avec (I) si Z = OMe, mais il se fixe lorsque Z = Me.

Les complexes (III) ont été caractérisés par microanalyse et, pour ceux qui ne se dissocient pas en solution (III *c* à III *f*), par détermination tonométrique des masses molaires. Les caractéristiques spectroscopiques (tableau) confirment les formules proposées. De plus l'existence d'une bande Raman à 2 091 cm^{-1} pour (III *d*) de fréquence différente du mode actif en infrarouge suggère une structure centrosymétrique; à titre indicatif celle-ci a été figurée dans l'équilibre (1).

L'influence des substituants (Z) et (X) sur la stabilité des complexes (III) a été étudiée. Les complexes (III *a*) et (III *b*) se dissocient à 25°C dans le chloroforme pour former un mélange en équilibre avec les complexes du rhodium (I) correspondant et l'halogénure d'acyle libre :

OC, L, Rh, X, X, Rh, L, CO (I) — + R COX → / ← − RCOX — RCO, L, OC, Rh, X, X, X, Rh, CO, L, RCO (II) (1)

TABLEAU

	$[RhX_2(RCO)(CO)PZ_3]_2$	F (°C) ([a])	Infrarouge ([b])		Résonance protonique ([c])		Constantes de couplage (Hz)	
			ν (C ≡ O)	ν (R–C=O)	R (τ)	Z (τ)		
(III *a*)	$[RhCl_2(CH_3CO)(CO)P(OCH_3)_3]_2$	88-100 (*d*)	2 087	1 700	7,05 (*s*)	6,00 (*d*)	J (P—H)	11,8
(III *b*)	$[RhCl_2(CH_3CH_2CO)(CO)P(OCH_3)_3]_2$	84-90 (*d*)	2 090	1 700	8,97 (*t*)	6,00 (*d*)	J (P—H)	11,8
				1 765	6,37 (*q*)			
(III *c*)	$[RhBr_2(CH_3CO)(CO)P(OCH_3)_3]_2$	93-95 (*d*)	2 082	1 705	6,95 (*s*)	6,02 (*d*)	J (P—H)	11,8
(III *d*)	$[RhCl_2(CH_3CO)(CO)P(CH_3)_3]_2$	135-155 (*d*)	2 080	1 700	7,08 (*s*)	8,22 (*dd*)	J (P—H)	12,1
							J (Rh—H)	1,1
(III *e*)	$[RhCl_2(CH_3CH_2CO)(CO)P(CH_3)_3]_2$	115-120 (*d*)	2 069	1 690	8,98 (*t*)	8,23 (*dd*)	J (P—H)	12,1
				1 770	6,45 (*q*)		J (Rh—H)	1,1
(III *f*)	$[RhBr_2(CH_3CO)(CO)P(CH_3)_3]_2$	140-147 (*d*)	2 060	1 697	7,02 (*s*)	8,15 (*dd*)	J (P—H)	12,1
							J (Rh—H)	1,1

([a]) Les composés se décomposent lentement au chauffage avec effervescence marquant la perte d'halogénure d'acyle.
([b]) A l'état solide en dispersion dans CsBr.
([c]) Dans $CHCl_3$ à 60 MHz, TMS en référence interne.
(*s*) : singulet; (*d*) : doublet; (*t*) : triplet; (*q*) : quadruplet; (*dd*) : double doublet.

Les complexes (III *c*) et (III *f*) sont plus stables et aucune dissociation n'est observée par RMN dans les mêmes conditions.

Enfin, les réactions des complexes (I) avec les halogénures RCOX′ (X′ ≠ X) mettent en jeu des échanges d'halogènes. En particulier, l'action d'un excès de bromure d'acétyle sur des complexes (I) chlorés conduit aux dérivés bromés correspondants (III *c* et III *f*) avec libération de chlorure d'acétyle.

(*) Séance du 19 novembre 1973.

(1) J. Gallay, D. de Montauzon et R. Poilblanc, *J. Organometallic Chem.*, 38, 1972, p. 179; D. F. Steele et T. A. Stephenson, *J. C. S. Dalton*, 1972, p. 2161.

(2) A. Maisonnat, P. Kalck et R. Poilblanc, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1265.

(3) *Voir* par exemple, J. P. Scholten et H. J. Van der Ploeg, *J. Polymer. Sci.*, Part A-1, *Polymer Chem.*, 10, 1972, p. 3067.

(4) J. P. Collman et W. R. Roper, *Adv. Organometallic Chem.*, 7, 1968, p. 53.

(5) B. L. Shaw et R. E. Stainbank, *J. C. S. Dalton*, 1972, p. 223.

(6) R. Ugo, A. Pasini, A. Fusi et S. Cenini, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 7364.

Laboratoire de Chimie de Coordination
associé au C. N. R. S.,
Université Paul Sabatier,
38, *rue des* 36-*Ponts,*
31078 *Toulouse-Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure cristalline du N-acétyl-glycyl-isopropylamide.* Note (*) de MM. **André Aubry**, **Michel Marraud**, **Jean Protas** et **Jean Néel**, présentée par M. Jean Wyart.

Le N-acétyl-glycyl-isopropylamide cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial $P\,2_1$, avec $a = 8{,}40$ Å; $b = 4{,}78$ Å; $c = 11{,}56$ Å; $\beta = 100{,}38°$; $V = 457$ Å^3; $d_{calc} = 1{,}15$ g.cm^{-3}; $Z = 2$. La structure a été résolue par une méthode de détermination directe des phases. L'indice résiduel R obtenu à partir de 498 réflexions est de 0,072. Les angles φ, ψ et ω_i sont donnés.

Les cristaux de N-acétyl-glycyl-isopropylamide ont été obtenus par recristallisation lente à partir d'une solution dans l'eau.

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur un diffractomètre automatique « Nonius » CAD 3, avec le rayonnement K_α du cuivre. Sur les 793 réflexions enregistrées, 498 ont été conservées. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée. La structure a été résolue par une méthode directe

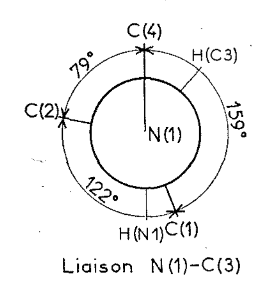
TABLEAU I

Coordonnées atomiques et coefficients du tenseur d'agitation thermique ($\times 10^4$) *défini par* $T\,j = \exp\left[-(\beta_{11}\,h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}\,l^2 + \beta_{12}\,hk + \beta_{13}\,hl + \beta_{23}\,kl)\right]$

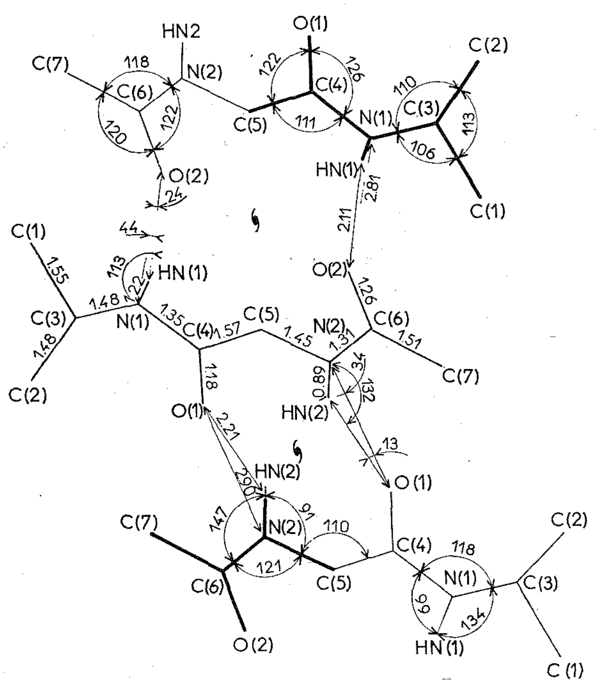
(L'écart type $10^4\,\sigma$ sur les coordonnées figure entre parenthèses)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C (1).....	4 507 (10)	8 850 (45)	1 426 (6)	195	698	107	352	127	— 87
C (2).....	1 541 (11)	7 608 (39)	1 019 (6)	211	1 512	95	65	— 17	— 62
C (3).....	2 892 (9)	8 772 (33)	1 890 (5)	185	412	73	140	64	— 21
C (4).....	2 201 (8)	7 257 (23)	3 746 (6)	98	316	84	— 41	45	— 85
C (5).....	2 629 (8)	5 071 (25)	4 768 (5)	159	294	64	— 78	61	— 111
C (6).....	2 599 (8)	7 876 (21)	6 486 (5)	132	408	82	— 66	44	— 4
C (7).....	1 766 (8)	8 691 (39)	7 488 (5)	166	725	74	15	106	— 128
O (1).....	1 043 (5)	8 700 (0)	3 656 (4)	148	639	93	— 210	102	— 67
O (2).....	3 860 (6)	9 148 (23)	6 329 (4)	194	625	108	— 164	65	— 45
N (1).....	3 191 (7)	6 981 (20)	2 949 (4)	121	244	66	96	51	— 49
N (2).....	1 930 (6)	5 922 (21)	5 771 (4)	149	330	57	— 67	28	— 73
H (C 3)...	3 100 (88)	10 785 (367)	1 979 (61)	166	496	88	0	43	0
H (N 1)...	3 608 (67)	4 562 (287)	3 137 (50)	121	362	64	0	32	0
H 1 (C 5).	2 407 (78)	2 971 (225)	4 396 (45)	119	357	63	0	31	0
H 2 (C 5).	3 965 (74)	4 753 (284)	5 115 (53)	119	357	63	0	31	0
H (N 2)...	1 173 (76)	4 596 (300)	5 621 (55)	125	374	66	0	33	0
H 1 (C 1).	4 657 (119)	6 852 (252)	1 168 (66)	225	672	119	0	59	0
H 2 (C 1).	4 214 (96)	10 904 (324)	675 (62)	225	672	119	0	59	0
H 3 (C 1).	5 409 (111)	8 552 (328)	2 077 (55)	225	672	119	0	59	0
H 1 (C 2).	1 530 (95)	11 384 (387)	285 (70)	254	759	134	0	66	0
H 2 (C 2).	2 108 (85)	5 170 (478)	837 (68)	254	759	134	0	66	0
H 3 (C 2).	397 (120)	7 711 (276)	1 116 (58)	254	759	134	0	66	0
H 1 (C 7).	2 297 (81)	8 315 (282)	8 044 (49)	163	486	86	0	43	0
H 2 (C 7).	1 394 (78)	11 107 (341)	7 586 (59)	163	486	86	0	43	0
H 3 (C 7).	176 (98)	8 399 (267)	7 131 (50)	163	486	86	0	43	0

de détermination des phases [(1), (2), (3)]. L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique individuel et anisotrope conduit à l'indice résiduel R = 0,072. Le tableau I donne les valeurs des coordonnées



Liaison N(1)-C(3)



Les angles sont en degrés et les distances en angströms.

et de l'agitation thermique de chaque atome. La figure montre la conformation de la molécule ainsi que les distances interatomiques et angles valentiels.

TABLEAU II

Écarts des atomes aux plans peptidiques (Å)

Premier plan peptidique :

C (7) : — 0,010,	C (6) : 0,018,	O (2) : — 0,004
N (2) : 0,004,	C (5) : — 0,008	

Deuxième plan peptidique :

C (5) : — 0,023,	C (4) : 0,046,	O (1) : — 0,013
N (1) : 0,008,	C (3) : — 0,017	

Le squelette peptidique est contenu dans deux plans et les écarts aux plans moyens, déterminés par une méthode de moindres carrés, figurent dans le tableau II. Les angles dièdres φ, ψ et ω_i calculés d'après les propositions de la commission IUPAC-IUB [4] adoptent les valeurs indiquées dans le tableau III. Les états ratotionnels de la liaison N (1)—C (3) sont représentés sur la projection de Newman.

TABLEAU III

Angle	Liaison	Valeur	Angle	Liaison	Valeur
φ.......	N (2)—C (5)	— 78°	ω_1......	C (6)—N (2)	182°
ψ.......	C (5)—C (4)	160°	ω_2......	C (4)—N (1)	176°

L'examen des distances interatomiques montre que chaque molécule est reliée à ses deux voisines immédiatement supérieures et à ses deux voisines immédiatement inférieures par quatre liaisons hydrogène symétriques deux à deux (2,90 et 2,81 Å). L'absence de centre de symétrie ou de miroir impose une seule conformation pour ces molécules. Il y a donc formation d'un monocristal asymétrique. Dans la maille, les deux molécules se déduisent l'une de l'autre au moyen d'un axe binaire hélicoïdal. Le plan peptidique N-terminal de la première molécule est sensiblement parallèle et confondu avec le plan peptidique C-terminal de la seconde molécule. Le plan peptidique C-terminal de la première molécule est sensiblement parallèle au plan peptidique N-terminal de la seconde molécule. Ce mode d'empilement est différent de celui du N-acétyl-glycyl-méthylamide [5] bien que les angles dièdres φ et ψ [4] (— 67 et 150°) adoptent dans les deux cas des valeurs proches de celles qui caractérisent la structure de la polyglycine II (φ = — 76°, ψ = 144°) [6]. La structure du N-acétyl-glycyl-méthylamide a également été déterminée par spectroscopie infrarouge sur un échantillon cristallin [7] enrobé dans KBr. Les auteurs ont décelé la présence de deux formes allotropiques; A, altérée et B, non altérée, définies respectivement par les couples d'angles conformationnels φ = — 60°, ψ = 0° et φ = — 60°, ψ = 180°. La forme B, correspondant à des cristaux non altérés, est assez voisine de celle déterminée dans ce présent travail.

TABLEAU IV

	Composé		Angles conformationnels		Paramètres cristallins				
	R	R′	φ	ψ	*a*	*b*	*c*	β	Groupe spatial
[5]	CH_3	CH_3	— 67°	150°	8,352	4,934	17,642	94,5°	C 2/*c* ou C *c*
(*)	CH_3	$CH(CH_3)_2$	— 78	160	8,40	4,78	11,56	100,38	$P 2_1$
[8]	$CH(C_2H_5)_2$	$CH(CH_3)_2$	— 169	174	9,66	11,83	12,90	115,33	$P 2_1/c$
[9]	$C(CH_3)_3$	$CH(CH_3)_2$	— 112	142	9,53	11,79	11,43	105,47	$P 2_1/c$

(*) Présente étude.

Quatre dipeptides dérivés de la glycine et de formule générale

$$R-CO-NH-CH_2-CO-NH-R'$$

ont fait l'objet d'une étude radiocristallographique dont les principaux résultats sont rassemblés dans le tableau IV. Il apparaît que les conformations de ces composés à l'état

cristallin dépendent fortement de la dimension des groupes aliphatiques R et R′ et que les angles conformationnels φ et ψ peuvent adopter des valeurs assez différentes.

(*) Séance du 5 novembre 1973.

(1) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 274.
(2) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A, 27, 1971, p. 368.
(3) G. Germain et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 91.
(4) *Biol. Chem.*, 9, 1970, p. 3471-3479.
(5) F. Iwasaki, *Acta Cryst.*, A, 28, 1972, p. S 13.
(6) G. D. Fasman et M. Dekker, *Poly-Alpha-amino-acids*, New York, 1967, chap. 2, p. 76.
(7) Y. Koyama et T. Shimanduchi, *Biopolymers*, 6, 1968, p. 1037.
(8) A. Aubry, Communication personnelle.
(9) A. Aubry, M. Marraud, J. Néel et J. Protas, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1089.

A. A. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex ;*

M. M. et J. N. :
Laboratoire de Chimie organique industrielle,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
E. N. S. I. C.,
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Évolution topochimique des poudres de semihydrate* $CaSO_4 . 1/2\ H_2O$ β *lors de leur conservation en atmosphère humide.* Note (*) de MM. **Michel Murat**, **Étienne Karmazsin** et Mme **Marlène Charbonnier**, présentée par M. Georges Champetier.

A l'aide de la microscopie électronique à balayage, on met en évidence différentes évolutions topochimiques des grains de semihydrate β selon qu'ils sont conservés, à 25°C, en atmosphère saturée de vapeur d'eau ou en atmosphère à 80 % d'humidité relative. L'interprétation des résultats fait appel à des études annexes réalisées par calorimétrie et par analyse thermique différentielle.

Le phénomène de vieillissement des poudres de sulfate de calcium semihydraté β (constituant majeur des plâtres de construction) peut améliorer ou détériorer le matériau selon le degré d'humidité ou la température du milieu de conservation. Différentes explications ont été proposées pour expliquer ce phénomène :

– lente évolution de la variété β microporeuse vers la variété α cristallisée (1) thermodynamiquement plus stable à basse température (2);

– possibilité d'une réaction entre l'anhydrite III (formée au cours de la cuisson du gypse) et du gypse résiduel, ce qui conduit à la formation de semihydrate. Certains auteurs réfutent cette hypothèse (3);

– formation de gypse sur les grains de semihydrate, que l'atmosphère de conservation soit saturée (4) ou non (5) de vapeur d'eau, selon les auteurs. Les germes qui se formeraient superficiellement seraient plus ou moins stables selon la pression de vapeur d'eau (3) : pour des pressions faibles, ils se décomposeraient au profit d'une augmentation de la teneur en eau du semihydrate jusqu'à la composition 0,66 H_2O, puis, par augmentation de la pression de vapeur d'eau dans le milieu de conservation, ces germes provoqueraient la détérioration du matériau.

Nous avons suivi, en fonction du temps, l'évolution superficielle des grains de semihydrate β (produit industriel) conservé à 25°C en atmosphère saturée ou à 80 % d'humidité relative, jusqu'à l'échéance de deux mois. L'utilisation de la microscopie électronique à balayage (appareil « MEB 07 » de CAMECA) nous a conduit aux observations suivantes :

1. La poudre initiale est constituée de grains microporeux dont la surface n'est pas lisse mais qui ne présentent aucune cristallisation superficielle décelable (cliché 1, *fig.* 1).

2. La conservation dans une atmosphère à 80 % d'humidité relative, conduit, au bout d'une semaine, à l'apparition d'une cristallisation superficielle orientée très caractéristique que nous appellerons cristallisation de type I (cliché 2, *fig.* 1). On retrouve cette cristallisation à l'échéance de deux mois. L'étude de l'hydratation de ces produits à l'aide de la calorimétrie isotherme (6) ne met pas en évidence une évolution marquée du temps de fin de prise (*fig.* 2) (que l'on caractérise par la position du sommet du pic calorimétrique), sinon une légère diminution de celui-ci au moment où apparaît la cristallisation superficielle. Les courbes d'analyse thermique différentielle ne mettent jamais en évidence la formation d'une quantité détectable de gypse dans le solide.

3. Si la conservation est réalisée en atmosphère saturée de vapeur d'eau, on assiste à une évolution toute différente et beaucoup plus rapide : la cristallisation superficielle de

type I apparaît de façon très désordonnée après 6 h de conservation en même temps que les grains se recouvrent partiellement de cristallites qui chargent facilement sous le faisceau électronique (cliché 3, *fig.* 1). Cette cristallisation semble vouloir s'ordonner au bout d'une vingtaine d'heures (cliché 4, *fig.* 1) mais disparaît après 3 jours au profit d'une cristallisation

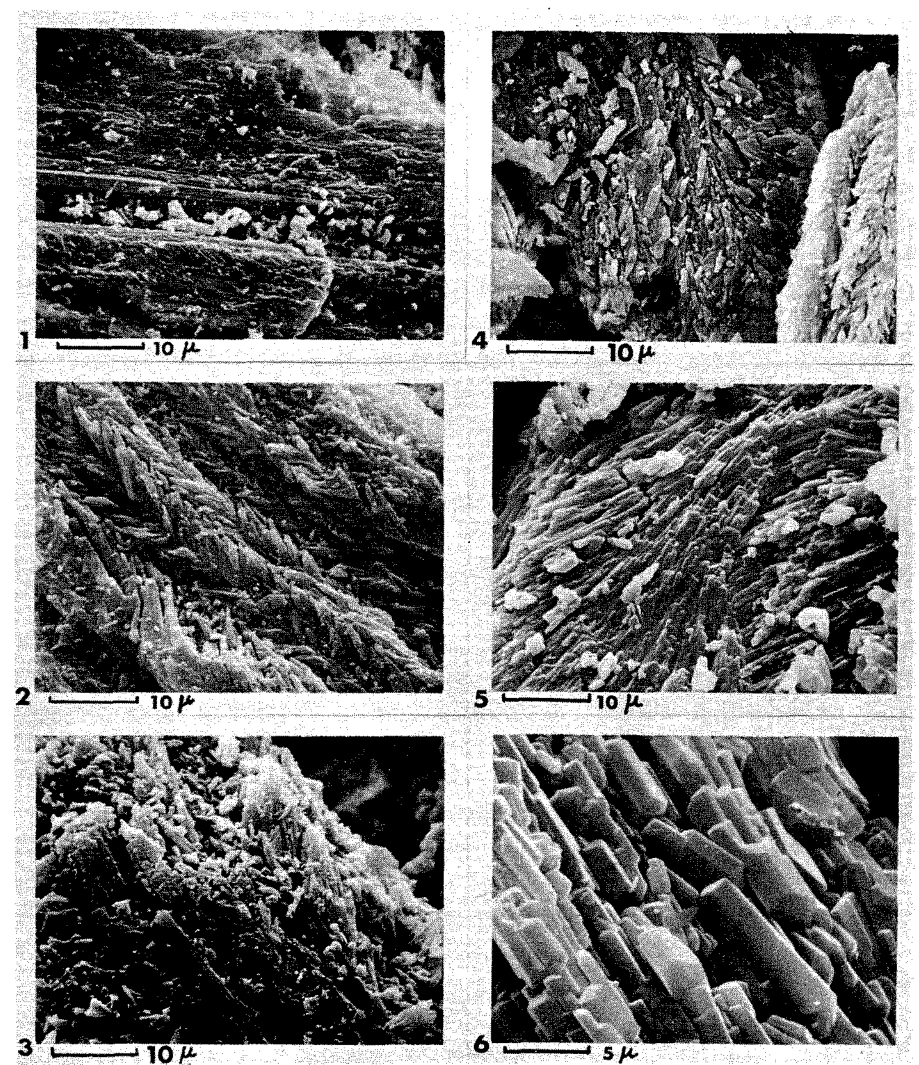


Fig. 1. — Clichés de microscopie électronique à balayage.
1 : poudre de semihydrate de départ;
2 : conservation 9 jours dans une atmosphère à 80 % d'humidité relative;
3 : conservation 6 h en atmosphère saturée;
4 : conservation 18 h en atmosphère saturée;
5 : conservation 36 h en atmosphère saturée;
6 : conservation 60 jours en atsmosphère saturée.

toute différente (cliché 5, *fig.* 1) que nous appellerons du type II. Au-delà de 10 jours, les cristallites prennent des formes géométriques bien définies (cliché 6, *fig.* 1) (cristallisation du type III). L'ATD permet de déceler le gypse au-delà de l'échéance de 48 h. La

calorimétrie montre que la réactivité du solide évolue très vite dès 18 h (*fig.* 2). Après 24 h de conservation, le temps de prise passe de 70 à 42 mn : il s'est donc formé superficiellement des germes d'un hydrate supérieur non décelable par ATD mais qui accélère très nettement la réaction d'hydratation par l'eau liquide. Ces germes se développent pour donner la cristallisation de type II. La calorimétrie montre qu'à partir de 6 jours la presque totalité du semihydrate se transforme en gypse, la réaction semble totale au-delà de 15 jours. Cette transformation résulte d'un processus de type topochimique : en effet, le faciès des cristaux de type III est très différent de celui observé après hydratation de semihydrate par l'eau liquide (processus de « dissolution-recristallisation ») ([7]).

En conclusion, il apparaît que ces observations sont très instructives : la cristallisation ordonnée de type I affecte le semihydrate lorsque la pression de vapeur d'eau dans le milieu de conservation n'est pas saturante. Elle ne semble pas modifier sensiblement la réactivité

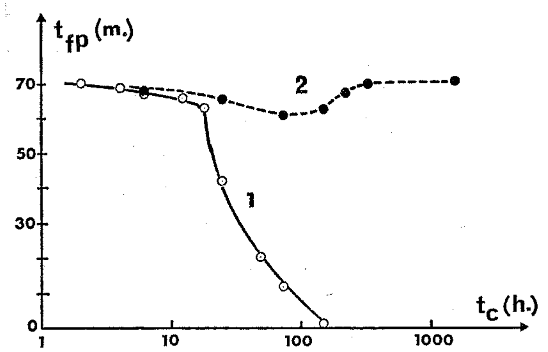


Fig. 2. — Variation du temps de fin de prise (t_{fp} en minutes) en fonction du temps (en heure, échelle logarithmique) de conservation en atmosphère saturée (courbe 1) ou en atmosphère à 80 % d'humidité relative (courbe 2).

du solide, tout au moins à l'échéance de deux mois. Par contre, en atmosphère saturante, cette cristallisation est mal ordonnée et conduit à une évolution très rapide vers l'apparition de dihydrate à la surface des grains. La réactivité du solide est totalement changée. Ce phénomène peut être attribué à des condensations locales à la surface de la poudre. Se forme-t-il transitoirement les « hydrates supérieurs » métastables dont Magnan ([8]) a fait état pour expliquer le processus d'hydratation du plâtre ? C'est fort possible compte tenu de l'état de cristallisation superficiel très mal défini aux courtes échéances. Des études plus approfondies sont nécessaires pour éclaircir cette question.

(*) Séance du 26 novembre 1973.

([1]) K. Setoyama et H. E. Sakata, *J. Ceram. Soc. Jap.*, 77, (3), 1969, p. 104.
([2]) K. K. Kelley, J. C. Southard et C. T. Anderson, *Thermodynamic properties of gypsum and its dehydration products*, U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Technical Paper n° 641, 1941.
([3]) P. H. Dal et W. J. H. Berden, *Sci. of Ceram.*, Grande-Bretagne, 3, 1967, p. 95.
([4]) R. I. Razouk, A. Sh. Salem et R. Sh. Mikhail, *J. Phys. Chem*,. 64, (10), 1960, 1960, p. 1350.
([5]) S. J. Gregg et E. G. H. Willig, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2916.
([6]) E. Karmazsin et M. Murat, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
([7]) M. Murat et G. Jeandot, *Mat. and Struct.*, 32, 1973, p. 129.
([8]) R. Magnan, *Rev. Mat. Constr.*, 677, 1973, p. 28.

Université Claude Bernard, Lyon I,
Laboratoire de Chimie appliquée
et de Génie chimique,
E. R. A. C. N. R. S. n° 300,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Le système* NH_4F-InF_3. Note (*) de MM. **Jean-Claude Champarnaud-Mesjard, Jean Grannec** et **Bernard Gaudreau**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du système NH_4F-InF_3 par diffraction X a permis de mettre en évidence quatre phases nouvelles $(NH_4)_5In_3F_{14}$, $(NH_4)_2In_3F_{11}$, $NH_4In_2F_7$ et $NH_4In_3F_{10}$ en plus de $(NH_4)_3InF_6$ et NH_4InF_4 déjà connues [(1), (2)].

Cette étude s'insère dans un travail plus vaste consacré aux systèmes MF-InF_3 et qui a déjà fait l'objet de deux publications [(3), (4)].

Les fluoroindates d'ammonium sont synthétisés en tubes d'or scellés, à partir des fluorures d'ammonium et d'indium broyés en boîte sèche. Les mélanges en proportions déterminées sont portés à 250°C pendant 24 h, puis alternativement recuits et broyés après refroidissement.

L'analyse radiocristallographique des produits obtenus a permis de mettre en évidence six phases, dont quatre inédites : $(NH_4)_5In_3F_{14}$, $(NH_4)_2In_3F_{11}$, $NH_4In_2F_7$ et $NH_4In_3F_{10}$.

1. LA PHASE $(NH_4)_3InF_6$. — Elle est obtenue facilement après un recuit à 300°C. L'indexation du spectre de la variété α « basse température » est en parfait accord avec les résultats annoncés par Bode et Voss (5), à savoir que $(NH_4)_3InF_6$ cristallise dans le système quadratique ($a = 6{,}53 \pm 0{,}01$ Å; $c = 9{,}49 \pm 0{,}01$ Å).

La variété β « haute température » étudiée par Schwarzmann (6) possède la symétrie cubique ($F\,m\,3\,m$, $a = 9{,}52 \pm 0{,}01$ Å); elle est isotype de $(NH_4)_3AlF_6$ (7).

Cette variété β est caractérisée par un réseau tridimensionnel d'octaèdres $(InF_6)^{3-}$ liés par leurs sommets, les groupements NH_4^+ occupant les sites de coordinence 6 et 12.

L'examen des paramètres des formes α et β montre que l'on a $a_q\sqrt{2} \# a_c$ et $c_q \# a_c$. Malgré des trempes énergiques nous n'avons pas réussi à conserver la structure cubique à la température ambiante. Ce fait semble dû aux analogies étroites qui existent entre les structures quadratique et cubique.

2. LA PHASE $(NH_4)_5In_3F_{14}$. — Plusieurs recuits à 300°C ont été nécessaires pour l'obtenir exempte de phases voisines et particulièrement de $(NH_4)_3InF_6$.

Son spectre de diffraction X a pu être indexé dans le système quadratique

$$a = 8{,}046 \pm 0{,}002 \text{ Å}; \qquad c = 12{,}658 \pm 0{,}006 \text{ Å}.$$

La densité mesurée $2{,}80 \pm 0{,}05$ implique deux motifs par maille ($d_{calc} = 2{,}84$).

$(NH_4)_5In_3F_{14}$ est isotype de la chiolithe $Na_5Al_3F_{14}$ étudiée par C. Brosset (8). D'après cet auteur la structure de ce minéral est formée par un ensemble de feuillets $(Al_3F_{14})_n^{5n-}$. Il semble que la taille des ions In^{3+} ($r_{In^{3+}} = 0{,}81$ Å) supérieure à celle de Al^{3+} ($r_{Al^{3+}} = 0{,}51$ Å) permette d'insérer dans le fluoroindate des ions NH_4^+ à la place des ions sodium du fluoroaluminate.

TABLEAU I

NH_4InF_4

d_{obs} (Å)	I/I_0	d_{obs} (Å)	I/I_0	d_{obs} (Å)	I/I_0
6,73	95	2,471	4	1,821	16
6,42	62	2,410	10	1,777	16
3,990	77	2,245	30	1,758	16
3,924	100	2,240	25	1,748	10
3,434	68	2,199	8	1,740	10
3,373	37	2,165	6	1,715	12
3,361	46	2,143	2	1,690	1
3,211	18	2,092	2	1,681	3
3,097	5	2,045	17	1,665	10
3,027	16	1,996	21	1,602	8
2,794	52	1,954	43	1,595	10
2,573	14	1,912	25	1,550	10
2,553	1	1,885	1	1,510	10
2,500	1				

TABLEAU II

$(NH_4)_2In_3F_{11}$

d_{obs} (Å)	I/I_0	d_{obs} (Å)	I/I_0	d_{obs} (Å)	I/I_0
9,24	36	2,479	15	1,718	20
6,36	80	2,256	18	1,698	15
4,69	90	2,210	10	1,669	8
4,07	100	2,111	8	1,625	13
3,732	8	2,044	8	1,571	8
3,411	33	1,981	32	1,544	7
3,346	48	1,939	18	1,518	16
3,271	67	1,926	9	1,494	5
3,139	7	1,912	40	1,465	6
3,056	32	1,866	13	1,419	20
2,718	13	1,859	13	1,390	16
2,579	13	1,779	37	1,374	2
2,540	16	1,729	36		

TABLEAU III

$NH_4In_2F_7$

d_{obs} (Å)	I/I_0	d_{obs} (Å)	I/I_0	d_{obs} (Å)	I/I_0
5,69	32	2,116	5	1,660	8
5,52	78	2,083	26	1,603	3
4,13	100	2,058	26	1,588	4
3,83	7	1,932	7	1,559	9
3,333	40	1,922	14	1,539	8
3,328	60	1,916	15	1,527	4
3,316	47	1,894	24	1,493	6
3,206	68	1,859	24	1,479	5
2,839	25	1,829	8	1,465	13
2,579	19	1,749	14	1,458	8
2,529	21	1,732	23	1,393	11
2,331	18	1,720	23	1,370	4
2,161	11	1,668	14		

3. LES PHASES NH_4InF_4, $(NH_4)_2In_3F_{11}$ ET $NH_4In_2F_7$. — Elles sont obtenues pures et bien cristallisées après deux recuits à 300°C. Bien que présentant certaines analogies avec celui de $RbInF_4$, le spectre de NH_4InF_4 (tableau I) n'a pu être indexé en toute rigueur dans le système orthorhombique.

Les spectres de diffraction X des phases $(NH_4)_2In_3F_{11}$ et $NH_4In_2F_7$ présentent respectivement des analogies avec ceux de $Rb_2In_3F_{11}$ et $RbIn_2F_7$ (4). Mais il n'a pas été possible de les indexer (tableaux II et III).

4. LA PHASE $NH_4In_3F_{10}$. — Elle se forme facilement après un recuit de 24 h à 400°C. Du point de vue structural $NH_4In_3F_{10}$ diffère de KEr_3F_{10} (9) et de KY_3F_{10} (10) mais semble isotype de $RbIn_3F_{10}$ dont l'étude sur monocristal est actuellement en cours au laboratoire. Son spectre de diffraction X peut être indexé dans le système orthorhombique avec les paramètres

$$a = 8{,}024 \pm 0{,}004\ \text{Å}; \qquad b = 6{,}669 \pm 0{,}005\ \text{Å}; \qquad c = 7{,}722 \pm 0{,}003\ \text{Å}.$$

La densité mesurée par pycnométrie sur poudre dans le bromobenzène 4,42 ± 0,05 est en bon accord avec la densité calculée 4,44 pour deux motifs par maille.

L'étude du système NH_4F-InF_3 a donc permis de mettre en évidence quatre phases inédites : $(NH_4)_5In_3F_{14}$ de symétrie quadratique, $NH_4In_3F_{10}$ orthorhombique, $NH_4In_2F_7$ et $(NH_4)_2In_3F_{11}$.

Le rayon de l'ion NH_4^+ ($r_{NH_4^+} = 1{,}43$ Å) intermédiaire entre celui de K^+ ($r_{K^+} = 1{,}33$ Å) et celui de Rb^+ ($R_{Rb^+} = 1{,}47$ Å) permet d'expliquer les analogies du système NH_4F-InF_3 avec ceux de KF-InF_3 (3) et RbF-InF_3 (4).

(*) Séance du 12 novembre 1973.

(1) E. N. DEICHMAN et V. V. TSAPKIN, *Russian J. Inorg. Chem.*, 12, n° 2, 1967, p. 569.
(2) G. MERMANT, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Paris, 1968.
(3) J. GRANNEC, J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD et J. PORTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3862.
(4) J. GRANNEC, J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD, J. P. COSTY, J. C. COUSSEINS et B. GAUDREAU, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 569.
(5) H. BODE et E. VOSS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 290, 1957, p. 1.
(6) S. SCHWARZMANN, *Fortsch. Mineral.*, 42 (2), 1966, p. 231.
(7) E. G. STEWARD et H. D. ROOKSBY, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 49.
(8) C. BROSSET, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 238, 1966, p. 201.
(9) S. ALÉONARD, M. LABEAU, Y. LE FUR et M. G. GORIUS, *Mat. Res. Bull.*, 8, n° 6, 1973, p. 605.
(10) L. R. BATSANOVA, *Russian Chem. Rev.*, 40 (6), 1971, p. 473.

J.-Cl. C.-M. et B. G. :
Laboratoire de Chimie minérale B,
U. E. R. des Sciences,
Université de Limoges,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges;*

J. G. : *Service de Chimie minérale structurale*
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33400 *Talence.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des diagrammes d'équilibre* $Ni(PO_3)_2$-$LiPO_3$ *et* $Ni(PO_3)_2$-KPO_3. Note (*) de MM. **Philippe de Pontcharra** et **André Durif**, transmise par M. Louis Néel.

L'établissement des diagrammes d'équilibre $Ni(PO_3)_2$-$LiPO_3$ et $Ni(PO_3)_2$-KPO_3 montre l'existence de trois composés définis : $NiLi(PO_3)_3$, $NiK(PO_3)_3$ et $NiK_2(PO_3)_4$.

DIAGRAMMES D'ÉQUILIBRE. — Les deux diagrammes ont été établis par analyse thermique différentielle utilisée en montée de température. Les échantillons utilisés, de l'ordre de 50 mg étaient des mélanges finement broyés et bien homogénéisés des deux phosphates. Ces mélanges n'étaient pas calcinés avant l'analyse, qui était conduite avec une vitesse de montée en température de 10°C/mn.

$Ni(PO_3)_2$-$LiPO_3$. — Ce diagramme d'équilibre, dont la représentation graphique est donnée par la figure 1, explicitée par le tableau I, montre l'existence d'un seul composé défini : $NiLi(PO_3)_3$.

TABLEAU I

Zones numérotées de la figure 1 :

I	:	Liquide
II	:	$LiPO_3$ + $NiLi(PO_3)_3$
III	:	$LiNi(PO_3)_3$ + liquide
IV	:	$LiNi(PO_3)_3$ + $Ni(PO_3)_2$
V	:	$Ni(PO_3)_2$ + liquide
VI	:	$LiPO_3$ + liquide

$Ni(PO_3)_2$-KPO_3. — La représentation graphique de ce diagramme est donnée dans la figure 2, explicitée par le tableau II. Nous observons ici deux composés définis : $NiK_2(PO_3)_4$ et $NiK(PO_3)_3$.

TABLEAU II

Zones numérotées de la figure 2 :

I	:	Liquide
II	:	Liquide + KPO_3
III	:	KPO_3 + $NiK_2(PO_3)_4$
IV	:	$NiK_2(PO_3)_4$ + Liquide
V	:	$NiK_2(PO_3)_4$ + $NiK(PO_3)_3$
VI	:	$NiK(PO_3)_3$ + Liquide
VII	:	$NiK(PO_3)_3$ + $Ni(PO_3)_2$
VIII	:	$Ni(PO_3)_2$ + liquide

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — Tous les composés mis en évidence dans ces deux diagrammes sont isotypes de phosphates déjà rencontrés dans le cadre de l'étude systématique des diagrammes du type $M^{II}(PO_3)_2$-$M^{I}PO_3$.

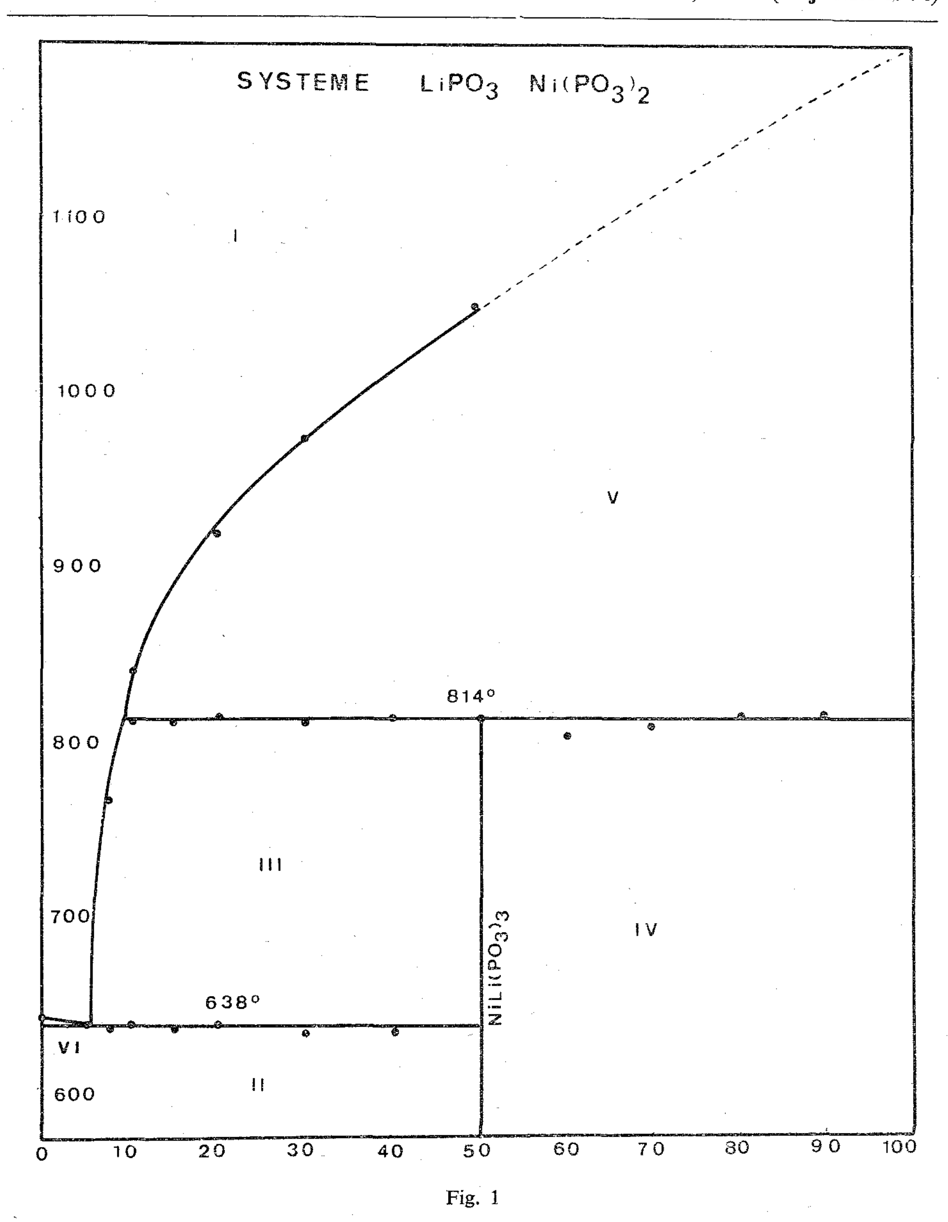


Fig. 1

NiLi $(PO_3)_3$. — Ce composé est orthorhombique avec une maille :

$$a = 8,473\,(3), \qquad b = 8,550\,(3), \qquad c = 8,295\,(3)\,\text{Å}$$

renfermant quatre unités formulaires. Le groupe spatial est $P\,2_1\,2_1\,2_1$.

Ce sel est isotype d'un certain nombre de composés du type $M^{II}Li\,(PO_3)_3$. La structure cristalline de cette série de composés a été déterminée à l'aide du sel de lithium-cuivre : $CuLi\,(PO_3)_3$ (1). Il s'agit d'un polyphosphate à chaînes infinies.

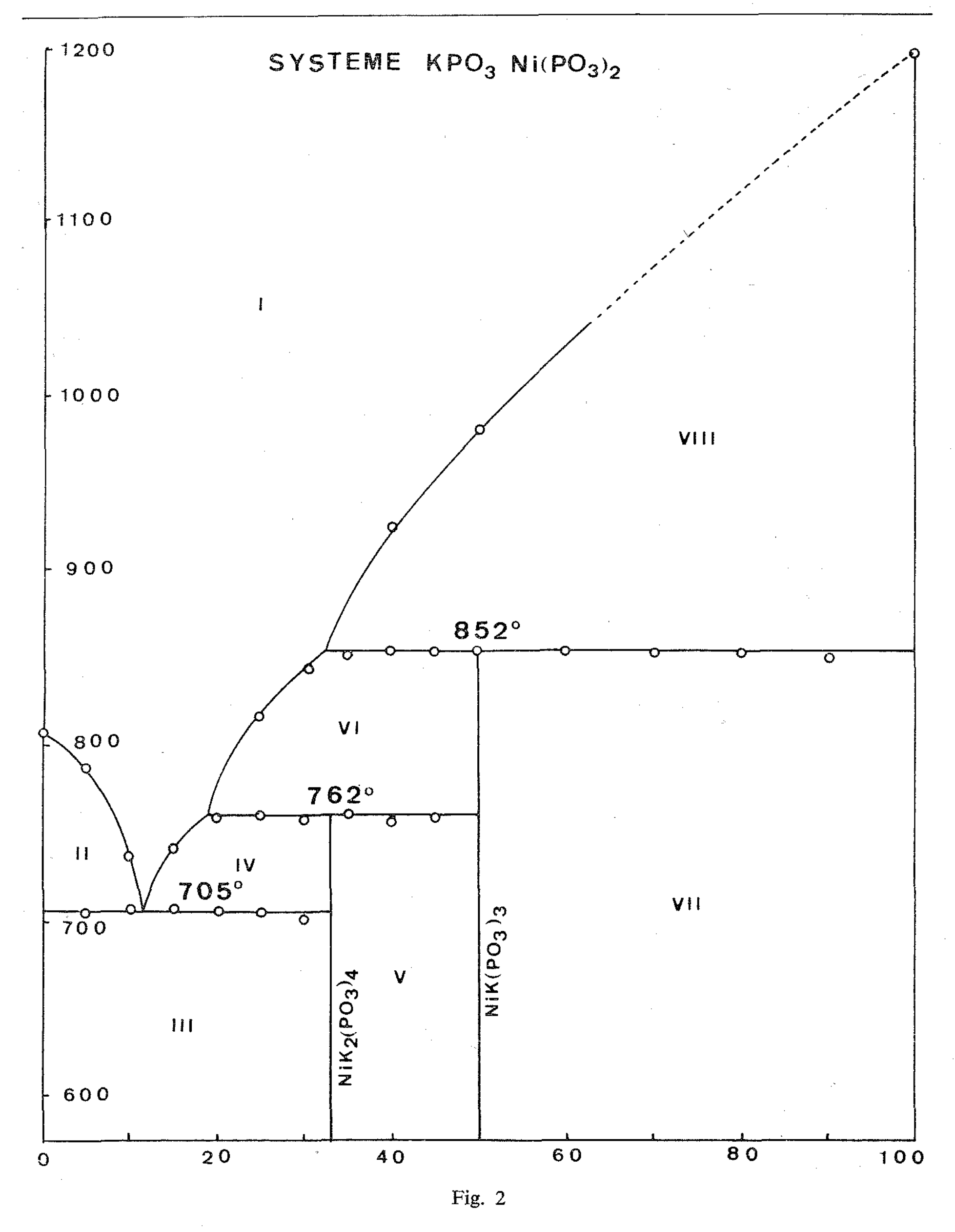


Fig. 2

NiK $(PO_3)_3$. — Ce composé rhomboédrique avec une maille :

$$a = 6{,}274(5)\ \text{A}, \qquad \alpha = 107°6'\,(5'), \qquad Z = 1$$

a déjà fait l'objet d'une étude cristallographique antérieure (2). La structure d'un sel isotype : $NiNH_4(PO_3)_3$ a également été déterminée (3). Il s'agit là encore d'un polyphosphate à longues chaînes.

$NiK_2 (PO_3)_4$. — Ce dernier sel est monoclinique avec une maille :

$$a = 11{,}09(1), \quad b = 12{,}57(1), \quad c = 7{,}586(3) \text{ Å}$$
$$\beta = 103{,}10(5)^\circ$$

renfermant quatre unités formulaires. La détermination de la structure cristalline d'un sel isotype : $CuK_2 (PO_3)_4$ a montré que le groupe spatial est C *c*. ([4]). Là encore il s'agit d'un polyphosphate à longues chaînes.

Les paramètres de mailles donnés dans cette étude ont été obtenu spar une méthode de moindres carrés à partir de données angulaires recueillies à l'aide d'un diffractomètre « Philips Norelco », utilisant la longueur d'onde du cuivre et fonctionnant à vitesse lente [1/8° (θ)/mn].

(*) Séance du 12 novembre 1973.

([1]) M. Laügt, I. Tordjman, J. C. Guitel et M. Roudaut, *Acta. Cryst.*, B, 28, 1972, p. 2352-2358.
([2]) A. Durif, J. C. Grenier, M. T. Pouchot et D. Tranqui, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 89, 1966, p. 273-274.
([3]) I. Tordjman, D. Tranqui, A. Durif et M. T. Averbuch-Pouchot, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 91, 1968, p. 242-246.
([4]) I. Tordjman, D. Tranqui et M. Laügt, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 93, 1970, p. 160-165.

Laboratoire des Rayons X,
B. P. n° 166,
Centre de Tri,
38042 *Grenoble-Cedex*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Diagramme pression-température délimitant les domaines de stabilité du trimétaphosphate de lanthane* LaP_3O_9, 3 H_2O. Note (*) de M. **Daniel Gobled**, M[mes] **Marie-Hélène Simonot-Grange** et **Aline Thrierr-Sorel**, transmise par M. Louis Néel.

Le diagramme pression de vapeur d'eau-température du système LaP_3O_9, $n\,H_2O_{(s)}$-$H_2O_{(g)}$ présente deux domaines de stabilité du trimétaphosphate de lanthane phase α et phase β situés de part et d'autre du domaine de l'orthophosphate anhydre $LaPO_4$ composé résultant de la décomposition des cycles $P_3O_9^{3-}$.

Dans une Note précédente (1), nous avons rapporté que sous des conditions de pression de vapeur d'eau et de température bien définies le trimétaphosphate de lanthane trihydraté LaP_3O_9, 3 H_2O se transforme en orthophosphate anhydre $LaPO_4$. Nous avons aussi signalé que des composés de la même famille, les trimétaphosphates de cérium et de praséodyme, abandonnés à l'air dans les conditions ambiantes de pression et de température subissent cette décomposition, six mois après leur préparation, aucune évolution n'ayant alors été observée dans le cas du trimétaphosphate de lanthane. Cependant nous pensions que dans ces conditions la transformation du trimétaphosphate de lanthane en orthophosphate devait se faire dans un temps plus ou moins long. Elle a effectivement eu lieu, un an environ après sa préparation. Les courbes pression de vapeur d'eau-température, du système LaP_3O_9, $n\,H_2O$-$H_2O_{(g)}$, $0 \leqq n \leqq 3$, tracées pendant l'année où notre souche initiale ne paraissait pas avoir évolué, afin de délimiter le domaine de stabilité de LaP_3O_9, 3 H_2O et son domaine de décomposition en orthophosphate, ne se sont donc avérées valables que pour des échantillons n'ayant pas plus d'un an d'existence. Le tracé de ce diagramme, réalisé en combinant deux techniques spécialement adaptées à l'étude des systèmes solide-vapeur d'eau, la thermogravimétrie et la diffractométrie des rayons X sous pression de vapeur d'eau contrôlée, a toutefois permis de mettre en évidence quelques propriétés intéressantes du trimétaphosphate de lanthane et de sa décomposition en orthophosphate. Nous nous proposons dans cette Note de les étudier en détail.

Que le trimétaphosphate de lanthane soit déshydraté sous vide à température ambiante ou par action de la chaleur sous pression de vapeur d'eau, le départ de 1,5 molécules d'eau comprises entre les degrés d'hydratation 2,5 H_2O et 1 H_2O entraîne une légère contraction du réseau cristallin initial suivant la direction de l'axe *c* (résultat compatible avec le fait que les molécules d'eau sont situées dans des plans perpendiculaires à l'axe *c*). Nous avons désigné par $\beta\,LaP_3O_9$, $y\,H_2O$, $0 \leqq y \leqq 1\,H_2O$, cette nouvelle forme qui reste inchangée lors du départ de la dernière molécule d'eau, pour la différencier de la phase initiale hexagonale que nous appellerons $\alpha\,LaP_3O_9$, $x\,H_2O$, $1\,H_2O < x \leqq 3+\varepsilon\,H_2O$.

Le diagramme pression de vapeur d'eau-température (*fig.* 1) présente trois domaines : le domaine de stabilité de la phase α et le domaine de stabilité de la phase β situés de part et d'autre de celui de l'orthophosphate anhydre $LaPO_4$, composé final résultant de la décomposition des cycles trimétaphosphates $P_3O_9^{3-}$. Ces trois domaines sont délimités par quatre courbes représentant respectivement la liquéfaction de la vapeur d'eau, la modification cristalline α → β et les deux transformations

$$\alpha\,LaP_3O_9,\,x\,H_2O \;\rightarrow\; LaPO_4 \qquad \text{et} \qquad \beta\,LaP_3O_9,\,y\,H_2O \;\rightarrow\; LaPO_4.$$

La partie de la courbe de transition $\alpha \rightarrow \beta$, située dans le domaine de décomposition a été tracée de la manière suivante : aux plus basses pressions, 5 Torr < P < 16 Torr, le passage $\alpha \rightarrow \beta$ s'observe bien avant que ne débute la réaction de décomposition du trimétaphosphate en orthophosphate (réaction lente) et les points $(P, T)_{\alpha \rightarrow \beta}$ ont été déterminés par diffractométrie des rayons X; pour les plus hautes pressions, P > 16 Torr, la réaction de décomposition étant rapide, il n'est plus possible de suivre directement le

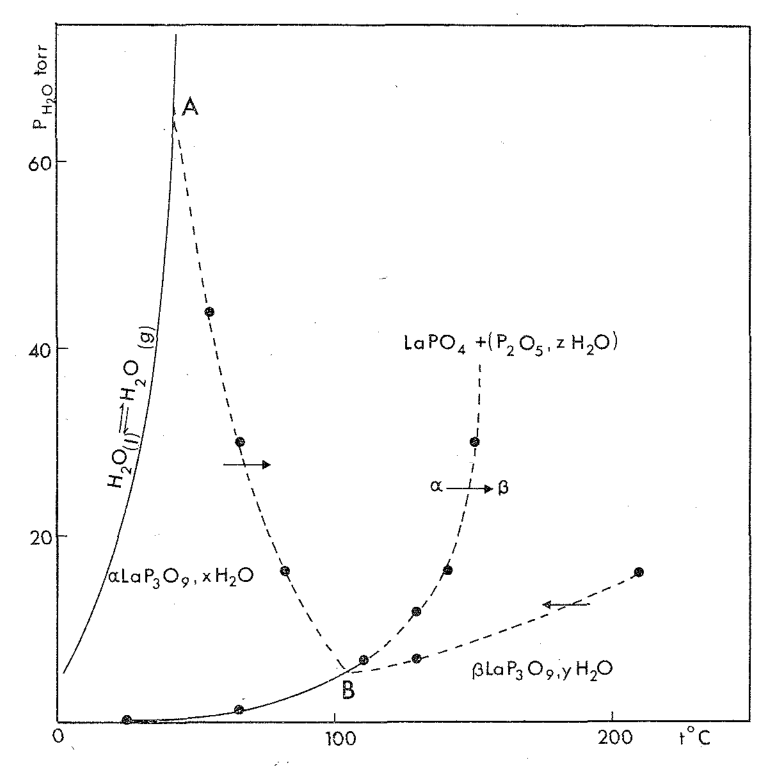


Fig. 1. — Diagramme pression-température du système LaP_3O_9, $n\,H_2O_{(s)}$-$H_2O_{(g)}$.

— —↑— — Passage irréversible dans le sens de la flèche;

———— Passage réversible.

réarrangement du réseau et nous avons pris comme point de transition celui donné par les courbes de déshydratation à pression constante après la perte de $2\,H_2O$ [(1), (3)].

Dans le domaine de stabilité de la phase α des réseaux d'isobares, d'isothermes et d'isostères (*fig.* 2) ont pu être tracés mettant en évidence le caractère divariant de l'équilibre du système $\alpha\,LaP_3O_9$, $x\,H_2O$-$H_2O_{(g)}$. Les enthalpies isostériques déduites des transformées linéaires $\text{Log}\,P = f(1/T)$ sont de l'ordre de grandeur des enthalpies de l'eau physisorbée, c'est-à-dire comprises entre 10 et 15 kcal.mole^{-1}.

L'examen du diagramme (P, T) (*fig.* 1) fait apparaître les caractéristiques suivantes :

— Les courbes se coupent en deux points A et B déterminant des conditions limites; au-dessus de 67 Torr et pour des températures supérieures à 40°C (point A) il n'y a plus

de conditions de stabilité de la phase α; au contraire pour des pressions inférieures à 6 Torr et pour des températures inférieures à 200°C (au-dessus de 200°C on observe une sublimation de l'hémipentoxyde de phosphore sur les parois de l'appareillage), la décomposition trimétaphosphate-orthophosphate ne peut se faire.

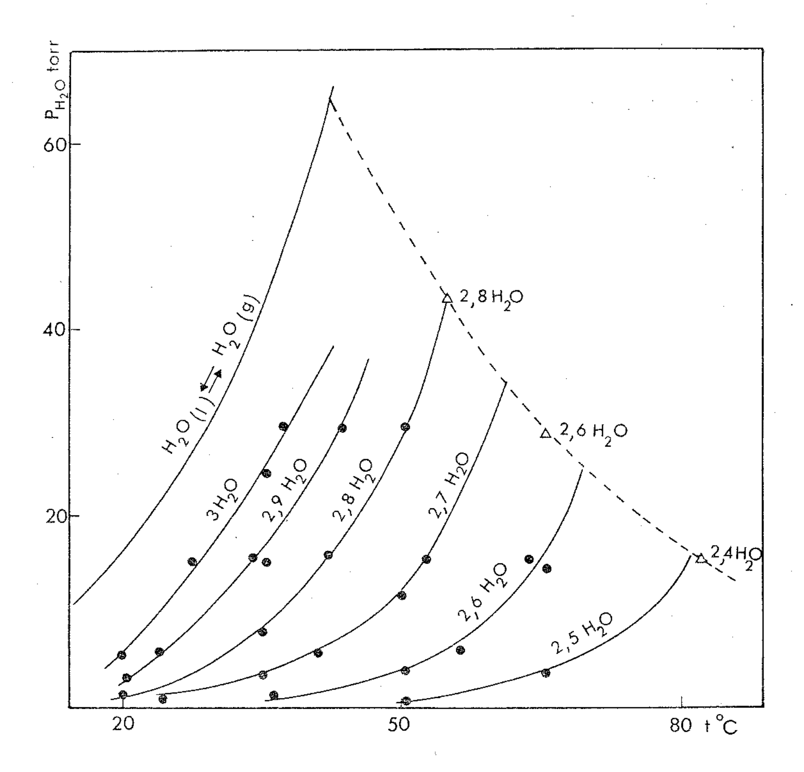


Fig. 2. — Réseaux d'isostères du système α LaP_3O_9, $x\ H_2O_{(s)}$-$H_2O_{(g)}$.

— La réaction de coupure des cycles $P_3O_9^{3-}$ est irréversible et peut s'effectuer aussi bien à partir de la phase α que de la phase β. Il n'est donc pas possible de passer du domaine de décomposition aux domaines des phases α et β.

— Pour une pression inférieure à 6 Torr, la phase β se transforme en α par réhydratation. Ceci a été vérifié en réalisant l'expérience suivante : un échantillon de la phase β préparée par déshydratation sous un vide de 10^{-2} Torr vers 80°C, a été réhydraté par descente de température sous une pression de 16 Torr sans que l'on observe de décomposition en orthophosphate. La modification cristalline α → β a effectivement eu lieu, mais seulement à 20°C.

Le tracé du diagramme P, T du système trimétaphosphate de lanthane vapeur d'eau, nous a permis de montrer que dans des conditions de pression bien définies, P < 6 Torr, les trois molécules d'eau localisées à l'intérieur de canaux peuvent quitter ou réintégrer le réseau cristallin sans que celui-ci subisse d'importantes modifications. La divariance du système α LaP_3O_9, $x\ H_2O$-$H_2O_{(g)}$ permet alors de penser que ces molécules d'eau ont un caractère comparable à celui de l'eau zéolitique. Cependant l'instabilité du trimé-

taphosphate de lanthane et sa décomposition irréversible en orthophosphate font que ce composé ne peut pas être utilisé en tant qu'absorbant (5).

(*) Séance du 19 novembre 1973.

(1) M. H. Simonot-Grange et D. Gobled, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 874.
(2) M. Bagieu-Beucher, I. Tordjman et A. Durif, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 753.
(3) O. A. Serra et F. Giesbrecht, J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1968, p. 793.
(4) M. H. Simonot, *Thèse Docteur ès sciences*, Dijon, 1970.
(5) D. Gobled, *Thèse de Doctorat de* 3e *cycle*, Dijon, 1973.

Faculté des Sciences Mirande,
Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides,
associé au C. N. R. S.,
21000 *Dijon.*

CHIMIE MINÉRALE. – *L'oxyapatite* $Ca_8La_2(VO_4)_6O_2$. Note (*) de MM. **François Chopin**, **Mahamane Baoua**, Mme **Solange Desperrier** et Mlle **Marie-Anne Buhannic**, transmise par M. Henri Moureu.

Les auteurs ont préparé une nouvelle phase $Ca_8La_2(VO_4)_6O_2$ de structure apatite, de paramètres $a = 9{,}806$ Å et $c = 7{,}032$ Å. Elle est le point de départ de solutions solides

$Ca_{8+2x}La_{2-2x}(VO_4)_6O_{2-2x}F_{2x}$ $(0 \leq x < 1)$ et $Ca_{8-x}Pb_xLa_2(VO_4)_6O_2$ $(0 \leq x \leq 6)$.

Les apatites constituent un important groupe de composés minéraux dont le plus connu est la fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ (C_{6h}^2 ou $P\,6_{3/m}$) [(1), (2)]. Le calcium y occupe deux types de sites : (4 *f*) de symétrie C_3 (Ca I) et (6 *h*) de symétrie $C_{1\,h}$ (Ca II). Les ions F^- (C_{3h}) sont localisés sur l'axe hélicoïdal sénaire au centre des canaux délimités par les ions Ca^{2+} II. Les six anions PO_4^{3-} de la maille élémentaire sont centrés chacun sur un plan de réflexion; chaque tétraèdre PO_4^{3-} est lié simultanément aux deux types de cations.

La structure apatite offre de nombreuses possibilités de substitutions [(3), (4)] mais celle du fluor par l'oxygène n'a pas toujours donné les résultats escomptés si ce n'est dans les séries silicatées des terres rares

$$Ln_{9,33}\square_{0,67}(SiO_4)_6O_2 \quad [(5), (6)],$$

$$Sr_{2-y}La_{8+0,67y}(SiO_4)_6O_2 \quad \text{et} \quad Sr_{4-y}La_{6+0,67y}(SiO_4)_6O \quad (7).$$

Encore ce dernier résultat a-t-il été remis en cause en raison des larges domaines d'existence des diverses solutions solides qui se forment dans le ternaire SrO-La_2O_3-SiO_2 (8). Dans les séries phosphatées les études effectuées en vue d'isoler des oxyapatites comportant deux ions O^{2-} par maille se sont heurtées à de sérieuses difficultés expérimentales, les auteurs obtenant généralement des hydroxyapatites [(9), (10)]. Wanmaker, Vrugt et Verlijsdonk ont réussi toutefois à isoler dans cet ordre d'idées $Ca_8La_2(PO_4)_6O_2$ et $Ba_8La_2(PO_4)_6O_2$, résultat contestant celui de Grisafe et Hummel dans le cas du baryum [(6), (11)]. On connaît aussi des apatites dont les canaux ne sont que partiellement occupés comme $Ca_{10}(PO_4)_6O\,\square$ (12) et $Pb_{10}(PO_4)_6O\,\square$ (13).

Notre but était d'isoler des apatites répondant à la formule $M_8^{II}M_2'^{III}(XO_4)_6O_2$ où M figurait un élément alcalino-terreux ou le plomb, M′ une terre rare, X le phosphore ou le vanadium et d'en étudier les possibilités de substitution (14).

Contrairement à ce que pouvait laisser prévoir la taille des canaux observés, seule la substitution couplée $Ca^{2+}+F^- = La^{3+}+O^{2-}$ avec X = V a donné naissance à une solution continue (15).

La préparation de l'oxyapatite $Ca_8La_2(VO_4)_6O_2$ a été effectuée à partir de $CaCO_3$, V_2O_5 et La_2O_3 sous oxygène rigoureusement sec par paliers thermiques successifs jusqu'à 1 200°C. L'absence d'ions OH^- a été vérifiée à partir des données des spectres infrarouges. Intermédiairement apparaît une phase de composition $Ca_{2,20}La_{0,53}\square_{0,27}(VO_4)_2$ qui est la limite du côté riche en calcium de la solution solide $Ca_{3(1-x)}La_{2x}\square_x(VO_4)_2$ de structure $Sr_3(PO_4)_2\cdot\alpha$ obtenue par Le Flem entre $Ca_3(VO_4)_2$ et $LaVO_4$ (16).

Des monocristaux d'oxyapatite $Ca_8La_2(VO_4)_6O_2$ ont été obtenus par refroidissement lent au voisinage immédiat de la température de fusion (1 280°C). Il s'agissait d'aiguilles prismatiques ambrées d'axe de croissance [00.1]. Une étude en chambre de Bragg a

permis de vérifier l'isotypie avec la fluorapatite. Les paramètres de la maille hexagonale ont été affinés à partir des raies du spectre de poudre (tableau) : $a = 9{,}806 \pm 0{,}005$ Å, $c = 7{,}032 \pm 0{,}005$ Å ($c/a = 0{,}717$).

Nous avons obtenu des solutions solides $Ca_{8+2x}La_{2-2x}(VO_4)_6O_{2-2x}F_{2x}$ sans lacune de miscibilité pour $0 \leqq x < 1$. Les préparations ont été effectuées sous argon sec, à 1 200°C pour l'étape ultime, à partir de $CaCO_3$, V_2O_5, La_2O_3 et NH_4HF_2. La variation en fonction de x des paramètres a et c de la maille hexagonale est donnée à la figure 1. La structure apatite est préservée pour les grandes valeurs de x, mais on observe quand $x \to 1$ un élargissement de raies (21.1), (11.2) et (30.0). Pour $x = 1$ la raie (21.1) de $Ca_{10}(VO_4)_6F_2$ est dédoublée caractérisant ainsi une légère distorsion que nous n'avons pu déceler toutefois sur les diagrammes de cristal tournant en tous points semblables à

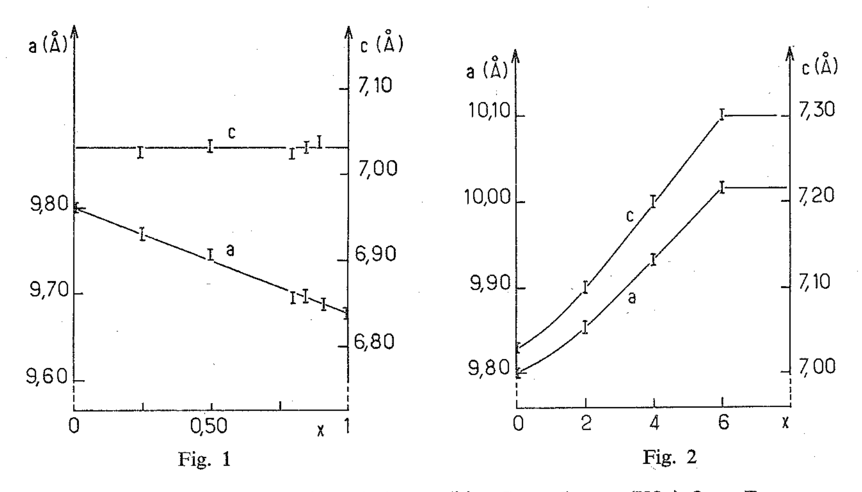


Fig. 1. — Paramètres des solutions solides $Ca_{8+2x}La_{2-2x}(VO_4)_6O_{2-2x}F_{2x}$.

Fig. 2. — Paramètres des oxyapatites $Ca_{8-x}Pb_xLa_2(VO_4)_6O_2$.

ceux de l'oxyapatite. Les paramètres indiqués pour $Ca_{10}(VO_4)_6F_2$ sont donc ceux de la pseudo-maille hexagonale apatitique.

Tableau

$Ca_8La_2(VO_4)_6O_2$

I/I₀	d (Å)	h k . l	I/I₀	d (Å)	h k . l
11	5,41	1 0.1	9	2,707	2 0.2
7	4,92	1 1.0	5	2,624	3 0.1
4	4,24	2 0.0	11	2,354	3 1.0
< 4	4,02	1 1.1	< 9	2,313	2 2.1
2	3,630	2 0.1	3	2,234	3 1.1
30	3,517	0 0.2	3	2,120	4 0.0
14	3,266	1 0.2	2	2,051	2 0.3
20	3,206	2 1.0	12	2,013	2 2.2
100	2,919	2 1.1	41	1,8940	2 1.3
29	2,859	1 1.2	10	1,8760	3 2.1
27	2,832	3 0.0	< 9	1,8520	4 1.0

Avec le strontium, le baryum ou le plomb il n'est pas possible d'obtenir des phases homologues de $Ca_8La_2(VO_4)_6O_2$, en raison apparemment de la stabilité des phases de type $Sr_3(PO_4)_2\ \alpha$ qui concurrencent plus que dans le cas du calcium la formation de l'oxyapatite. Les domaines d'existence de ces phases ayant été déterminés antérieurement pour le strontium et le baryum ([16]), nous avons précisé son étendue pour le plomb d'autant que la structure de $Pb_3(VO_4)_2$ n'appartient pas au même type. A 850°C la solution solide $Pb_{3(1-x)}La_{2x}\square_x(VO_4)_2$ apparaît pour $0{,}03 \leqq x \leqq 0{,}30$.

La substitution de Pb^{2+} à Ca^{2+} dans $Ca_8La_2(VO_4)_6O_2$ conduit à 850°C en tube scellé à une solution solide apatitique $Ca_{8-x}Pb_xLa_2(VO_4)_6O_2$ pour $0 \leqq x \leqq 6$ (*fig.* 2). Il eut été intéressant de vérifier pour la composition $x = 6$ si les ions Pb^{2+} occupaient tous les sites (6 *h*). Malheureusement le spectre de poudre est très voisin de celui correspondant à $x = 0$ et nous n'avons pu obtenir de monocristaux car cette apatite se dissocie dès 900°C en libérant une phase de type $Sr_3(PO_4)_2\ \alpha$ conformément à la réaction

$$Ca_2Pb_6La_2(VO_4)_6O_2 \rightarrow 3\,Ca_{0,67}Pb_{1,33}La_{0,67}\square_{0,33}(VO_4)_2 + 2\,PbO\nearrow.$$

(*) Séance du 12 novembre 1973.

(1) NARAY-SZABO, *Z. Krist.*, 75, 1930, p. 387.
(2) C. A. BEEVERS et D. B. MAC INTYRE, *Mineralog. Mag.*, 27, 1946, p. 254.
(3) E. R. KREIDLER et F. A. HUMMEL, *Amer. Mineralog.*, 55, 1970, p. 170.
(4) D. A. GRISAFE et F. A. HUMMEL, *J. Solid State Chem.*, 2, 1970, p. 160.
(5) E. A. KUZMIN et N. V. BELOV, *Soviet Physics Dokl.*, 10, 1966, p. 11.
(6) D. A. GRISAFE et F. A. HUMMEL, *Amer. Mineralog.*, 55, 1970, p. 1131.
(7) H. SCHWARZ, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3, 1967, p. 231.
(8) J. FELSCHE, *J. Solid State Chem.*, 5, 1972, p. 266.
(9) R. MAZELSKY, R. H. HOPKINS et W. E. KRAMER, *J. Crystal Growth*, 3-4, 1968, p. 360.
(10) E. R. KREIDLER et F. A. HUMMEL, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 884.
(11) W. L. WANMAKER, J. W. TER VRUGT et J. G. VELIJSDONK, *J. Solid State Chem.*, 3, 1971, p. 452.
(12) J. C. TROMBE et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 462.
(13) H. WONDRATSCHEK, *Neues Jahrb. Mineral Abh.*, 99 (2), 1963, p. 113.
(14) F. CHOPIN, M. CHRAIBI et A. DAOUDI, *Bull. Soc. Sc. nat. et phys. du Maroc*, 49, 1969, p. 31.
(15) M. BAOUA, Diplôme d'Études supérieures, Abidjan, 1971.
(16) G. LE FLEM, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2769.

M. B. :
Faculté des Sciences de l'Université d'Abidjan,
B. P. n° 4322,
Abidjan, Côte d'Ivoire;

S. D. et M.-A. B. :
Faculté des Sciences de l'Université nationale du Gabon,
B. P. n° 911,
Libreville, Gabon.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence des modifications structurales de composés carbonylés aromatiques sur l'association « phénol-carbonyle » mesurée par spectroscopie infrarouge.* Note (*) de MM. **Daniel Beaupère, Raoul Uzan** et **Jean-Pierre Doucet**, présentée par M. Georges Champetier.

La mesure du $\Delta\nu_{OH}$ relatif à l'association « phénol-carbonyle » de 52 aldéhydes et cétones du type X—Φ—CO—R et X—Φ—CH=CH—CO—Φ—Y permet d'évaluer les influences de R, X et Y au niveau du C=O. Pour les structures X—Φ—CO—R, la variation de $\Delta\nu_{OH}$ avec X, qui dépend de la nature de R, est d'autant plus faible que l'effet I_π de R est important. Par contre, pour les structures X—Φ—CH=CH—CO—Φ—Y, les influences de X et Y sont indépendantes et additives au niveau du carbonyle.

L'influence de la structure sur la basicité de cétones aromatiques conjuguées est étudiée pour des phénylcétones X—φ—CO—R et des chalcones disubstituées

X—φ—CH=CH—CO—φ—Y.

Pour les composés de la première série, le substituant R est directement lié au carbonyle tandis que pour ceux de la deuxième série, les influences de X et Y sont transmises au C=O par l'intermédiaire de systèmes aromatiques.

Pour évaluer les variations de la basicité en fonction de celles de la structure, nous avons étudié, par spectroscopie infrarouge, l'association carbonyle-phénol de chaque composé. Il a été montré que $\Delta\nu_{OH}$ mesurant l'écart entre les vibrations de valence O—H du phénol libre et associé, est un paramètre variant linéairement avec le pK_{BH^+} des composés carbonylés (1).

Étude de phénylcétones X—Φ—CO—R.

— X = H : Pour huit structures, les mesures effectuées donnent les résultats suivants :

R.....	CF_3	CH_2Cl	CH_2 Φ	CH_2CH_2 Φ	H	CH_3 (*)	CH_2CH_3	t-C_4H_9 (*)
$\Delta\nu_{OH}$.......	60	117	153	170	169	201	173	160

$\Delta\nu_{OH}$ à $\pm 2\ cm^{-1}$; solvant : CCl_4; cétone = 0,1 M; phénol = 0,01 M.

(*) Références (2) et (3).

Bien qu'un accroissement de l'effet inducteur donneur se traduise approximativement par une augmentation de la valeur du $\Delta\nu_{OH}$, les variations de $\Delta\nu_{OH}$ ne peuvent être interprétées uniquement en fonction des constantes polaires σ^* des substituants. Ainsi par exemple, l'association cétone-phénol est moins forte avec la pivalophénone qu'avec l'acétophénone alors que l'effet inducteur donneur du t-C_4H_9 est supérieur à celui du CH_3. Par contre, nous pouvons rendre compte de façon satisfaisante de l'influence de R sur le carbonyle par des contributions à la fois polaires (σ^*) et stériques [E_s^C de Hancock (4)] du substituant R :

$$\Delta\nu_{OH}\ (cm^{-1}) = 181 - 38\ \sigma^* + 13,7\ E_s^C;$$

coefficient de corrélation : 0,97.

— X *variable* : pour quelques familles de composés carbonylés caractérisés par R constant et X variable, nous avons obtenu des corrélations du type $\Delta\nu_{OH} = \rho^+ \sigma^+ + Cte$. Les sensibilités ρ^+ de $\Delta\nu_{OH}$ aux effets de structures sont :

Famille	ρ^+	Coefficient de corrélation	Nombre de points
X—Φ—CO—H................	—50,5	0,99	8
X—Φ—CO—Me..............	—41,8	0,98	9
X—Φ—CO—*t*-Bu.............	~—24	–	5

La diminution de la valeur de p^+ obtenue par substitution de R = H par R = Me s'explique par l'effet I_π du radical R qui déconjugue partiellement le carbonyle avec le cycle aromatique ([5]), ce qui minimise l'influence de X. Ces résultats mettent en évidence une interaction de R sur les effets de X au niveau du carbonyle.

ÉTUDE DE CHALCONES X—Φ—CH=CH—CO—Φ—Y. — Nous avons mesuré les $\Delta\nu_{OH}$ de 44 chalcones mono et disubstituées. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau. Le rapport de l'effet d'un substituant Z dans la structure Z—Φ—CH=CH—CO—Φ à l'effet de Z dans Φ—CH=CH—CO—Φ—Z est environ 0,75. Cette valeur est voisine

TABLEAU

$\Delta\nu_{OH}$ *d'associations phénol-carbonyle*

$X—C_6H_4—CH=CH—CO—C_6H_4—Y$

X	Y	$\Delta\nu_{OH}$	X	Y	$\Delta\nu_{OH}$
NMe_2-4.........	H	250 (*)	OMe-4..........	Me-4	241
OMe-4..........	H	223 (*)	OMe-3..........	Me-4	224
OMe-3..........	H	210	Me-4............	Me-4	223
Me-4............	H	213 (*)	Me-3............	Me-4	222
Me-3............	H	211	Cl-4............	Me-4	216
H..............	H	208 (*)	Cl-3............	Me-4	212
Cl-4............	H	204 (*)	NMe_2-4.........	Cl-3	238
Cl-3............	H	197 (*)	OMe-4..........	Cl-3	209
NMe_2-4.........	OMe-4	280	OMe-3..........	Cl-3	188
OMe-4..........	OMe-4	248	Me-4............	Cl-3	200
OMe-3..........	OMe-4	230	Me-3............	Cl-3	193
Me-4............	OMe-4	236	Cl-4............	Cl-3	190
Me-3............	OMe-4	234	Cl-3............	Cl-3	183
Cl-4............	OMe-4	223	H..............	NMe_2-4	264
Cl-3............	OMe-4	217	H..............	OMe-4	227
Me-4............	OMe-3	213	H..............	OMe-3	210
Me-4............	Me-3	218	H..............	Me-4	219
Me-4............	Cl-4	207	H..............	Me-3	213
Cl-3............	OMe-3	200	H..............	Cl-4	202
Cl-3............	Me-3	201	H..............	Cl-3	194
OMe-4..........	OMe-3	225	Cl-3............	Cl-4	191
OMe-4..........	Me-3	230	OMe-4..........	Cl-4	218

$\Delta\nu_{OH}$ en cm^{-1}; solvant : CCl_4.

(*) Référence ([6]).

de celle du coefficient de transmission d'un relai vinylique ([6]). Dans l'hypothèse de l'additivité des effets de X et Y au niveau du carbonyle, il faut alors attribuer ce coefficient de 0,75 aux constantes de substituants rendant compte des effets de X. Dans ces conditions, nous avons obtenu une corrélation unique entre les effets de substituant et les $\Delta\nu_{OH}$ correspondants dont l'équation est

$$\Delta\nu_{OH}\ (cm^{-1}) = 207 - 33\ (0{,}75\ \sigma_X^+ + \sigma_Y^+),$$

coefficient de corrélation : 0,985 pour 44 composés. Ce résultat permet donc d'affirmer que les effets des substituants sont additifs puisque sur une même droite sont portés les points représentatifs de 15 composés monosubstitués et de 29 composés disubstitués.

Il ressort de cette étude que lorsque les substituants X et Y transmettent leur effet au niveau du C=O par l'intermédiaire de systèmes aromatiques, il y a additivité simple de ces effets. Par contre lorsque le substituant R exerce directement son influence sur le carbonyle, il y a interaction entre les effets de R et X.

(*) Séance du 19 novembre 1973.

([1]) D. Beaupère, J. P. Seguin et J. P. Doucet, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1123.
([2]) L. J. Bellamy et R. J. Pace, *Spectrochimica Acta*, 27, 1971, p. 705.
([3]) K. Yates et F. Agolini, *Can. J. Chem.*, 44, 1966, p. 229.
([4]) C. K. Hancock, E. A. Meyers et B. J. Yager, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4211.
([5]) G. Guiheneuf, C. Laurence et B. Wojtkowiak, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 571.
([6]) J. P. Seguin, D. Beaupère, P. Bauer et R. Uzan, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

Laboratoire de Chimie organique physique,
Université de Picardie,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens-Cedex*

et

Laboratoire de Chimie organique physique,
Université de Paris VII,
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Réactions de redistribution dans des hétérocycles de l'arsenic tricoordiné.* Note (*) de **MM. Pierre Maroni, Yves Madaule** et **Jean-Gérard Wolf,** présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons synthétisé une série de dioxaarsolannes-1.3.2 à partir de plusieurs α-hydroxyacides. L'étude RMN dans un cas où l'acide de départ était optiquement actif nous a permis de mettre en évidence une double redistribution inter et intramoléculaire dans les composés étudiés.

Au cours des travaux antérieurs ([1]), nous avons étudié l'action de la tris (diméthylamino) arsine As $(NMe_2)_3$ sur une série d'amino-2 éthanols optiquement actifs. Dans une étape suivante, il nous a paru intéressant d'envisager la réactivité d'une liaison As–N extracyclique. Pour cela, nous avons fait réagir sur des diméthylamino-2 dioxaarsolannes-1.3.2 tels que

1

Composé **1** *a* : R = H
» **1** *b* : R = CH_3

plusieurs α-hydroxyacides du type

2

2 *a* :	R′ = Me;	R″ = Me	(acide acétonique)
2 *b* :	H	Ph	(» mandélique)
2 *c* :	Ph	Ph	(» benzilique)

Les composés **1** *a* et **1** *b* ont été obtenus par action de As $(NMe_2)_3$ sur l'éthylène-glycol et le pinacol ([2]) respectivement.

Par comparaison avec des expériences similaires réalisées dans la série du phosphore ([3]), nous pouvions attendre la formation de composés du type suivant :

3

Mais, dans les cas étudiés, nous avons toujours observé le remplacement du coordinat glycolique par un coordinat α-hydroxyacide et isolé des produits solides du type

4 $(H_2NMe_2)^{\oplus}$

Ces mêmes produits **4** ont alors été préparés par action directe des différents α-hydroxyacides sur la tris (diméthylamino) arsine suivant le schéma

$$2\,R'R''COH-COOH+As(NMe_2)_3 \xrightarrow[C_6H_6]{40^{\circ}C} \mathbf{4}+2\,HNMe_2\nearrow$$

L'amine dégagée est entraînée par un courant d'azote sec puis dosée à l'acide sulfurique 1 N après barbotage dans l'eau. Les rendements sont toujours supérieurs à 90 %.

TABLEAU

Composé	R′	R	C	H	N	F (°C) (*)
			Analyse % (calculé / trouvé)			
4 *a*	Me	Me	36,93	6,19	4,31	114
			36,56	6,24	4,20	
4 *b*	H	Ph	51,32	4,78	3,32	139
			50,59	4,80	3,28	
4 *c*	Ph	Ph	62,83	4,92	2,44	228
			62,64	4,91	2,23	

(*) Banc Kofler.

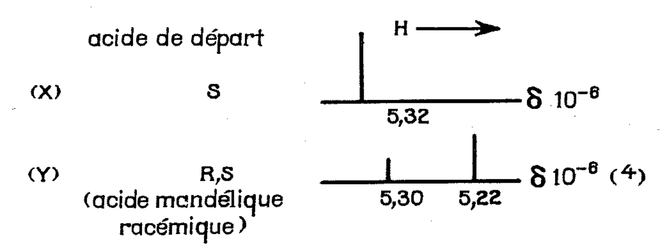
DISCUSSION. — Si les spectres des composés **4** permettent bien de confirmer la structure globale proposée pour ces produits, ceux de **4** *a* et **4** *c* contiennent peu d'informations configurationnelles. Il n'en est plus de même pour ceux du dérivé de l'acide mandélique **4** *b* qui va nous servir de composé test. En effet, il présente trois centres chiraux (deux atomes de carbone et l'arsenic), et nous sommes en droit d'attendre huit stéréoisomères lorsque l'on part d'un mélange d'acides R et S, et deux seulement à partir d'un acide R ou S. Par exemple pour l'acide R :

(R) (R) (R)
cis

(R) (S) (R)
trans

La nomenclature *cis-trans* correspond à la position relative du substituant phényle du cycle et du départ de la chaîne latérale, en *cis* ou *trans* par rapport au plan moyen du cycle.

Nous schématisons ci-dessous la région des protons H—CPh des spectres de RMN à 60 MHz des composés **4** *b*, préalablement isolés et redissous dans le DMSO d_6.



Le spectre X se compose d'un seul signal alors que l'on pourrait s'attendre à en observer quatre correspondant aux deux types de protons H—CPh intra et extracyclique pour chacun des deux diastéréoisomères (cf. *fig.*). Ces deux types de protons sont inéquivalents et devraient apparaître sur le spectre (deux signaux) même si l'on se trouve en présence d'une réaction stéréospécifique, (donnant un seul des isomères *cis* ou *trans*) ou si la différence d'anisotropie induite par un atome d'arsenic chiral n'est pas suffisante pour distinguer ces deux isomères.

Si l'on se reporte au spectre Y, les deux pics observés ne peuvent pas correspondre à des protons intra et extracycliques car leur rapport est différent de 50/50 lorsque l'on part de l'acide racémique. Ils doivent appartenir à deux sortes de produits **4** *b* différents : un signal provenant de molécules formées de deux acides mandéliques de même configuration (RR ou SS), identique au spectre X, l'autre de deux acides différents (RS ou SR).

En comparant les déplacements chimiques des protons H—CPh sur X et Y, il semble raisonnable d'attribuer le pic le plus déblindé aux produits « symétriques », bien que la concordance ne soit pas parfaite [4]. Il est d'ailleurs possible de confirmer cette attribution de manière chimique : lorsque l'on fait varier le rapport S/R, en ajoutant, lors de la synthèse, de l'acide mandélique S au mélange racémique (R, S), on observe un accroissement relatif du signal le plus déblindé (spectre Y). Comme par ailleurs on doit s'attendre à ce que l'adjonction de S augmente la proportion de produit SS, nous pouvons bien attribuer le signal le plus déblindé aux protons des isomères « symétriques » RR et SS. Le signal le moins déblindé correspond alors aux isomères RS.

En outre, l'intégration RMN montre que le rapport (SS+RR)/RS ne correspond pas à une répartition statistique. Il est par exemple égal à 2/3 au lieu de 1 lorsque l'on part de l'acide mandélique racémique (S/R = 1). Nous avons alors été conduits à envisager une redistribution intermoléculaire [5] du type

$$\mathrm{RR+SS} \rightleftarrows 2\,\mathrm{RS}.$$

Nous avons calculé la constante de cet équilibre pour le cas où S/R = 1 (K = 9). Cette valeur permet de prévoir la composition à l'équilibre d'autres mélanges pour lesquels

le rapport S/R varie, et donc l'allure des spectres de RMN de ces mélanges. La concordance satisfaisante avec les spectres expérimentaux (2 à 3 %) est également une bonne preuve de la cohérence de l'attribution des signaux RMN aux composés « symétriques » et « dissymétriques ».

Il s'agit maintenant de comprendre pourquoi les spectres respectifs des isomères symétriques et dissymétriques sont simplifiés :

– On remarque que l'échange intermoléculaire est lent vis-à-vis de la RMN à la température ordinaire, puisque nous observons les composés « symétriques » et « dissymétriques » individualisés.

– Il doit donc subsister au niveau de chaque molécule un autre type d'échange : un mouvement intramoléculaire qui, macroscopiquement traduit un passage chaîne-cycle par la coalescence des signaux correspondants, ainsi que nous le démontrerons ultérieurement.

Nous avons donc de bonnes raisons de penser que le système à l'équilibre à la température ordinaire résulte d'une redistribution à la fois inter et intramoléculaire et que ce phénomène est également à la base des résultats observés en cours de synthèse, en particulier l'expulsion des coordinats glycoliques.

(*) Séance du 19 novembre 1973.

(1) P. Maroni, Y. Madaule et J. G. Wolf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 668.

(2) R. H. Anderson et R. H. Cragg, *Chem. Com.*, 1970, p. 425.

(3) M. Koenig, A. Munoz, R. Wolf et D. Houalla, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1413.

(4) Note : les δ indiqués dépendent de la concentration, seuls leurs déplacements relatifs sont significatifs, ce qui est un argument supplémentaire en faveur de l'hypothèse d'une mobilité intermoléculaire.

(5) J. K. Ruff, *Ann. New-York Acad. Sci.*, 159, 1969, art. 1, p. 234.

Laboratoire de Synthèse et Physicochimie organique,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Cycloadditions du phénylnitriloxyde et du diazométhane aux arylacétylènes : corrélations de Hammett non linéaires et énergies des orbitales frontières.* Note (*) de MM. **Jean Bastide, Olivier Henri-Rousseau** et **Elie Stephan**, présentée par M. Henri Normant.

Les variations de vitesse de réaction du diazométhane et du phénylnitriloxyde sur les phénylacétylènes substitués en para, en fonction de ces substituants, sont expliquées à partir de la méthode des orbitales frontières. La réaction présente un caractère plutôt nucléophile dans le cas du diazométhane et dans le cas du phénylnitriloxyde pour X = NO_2, Cl, H. Par contre pour X = MeO, elle a dans le cas de la réaction du phénylnitriloxyde un caractère plutôt électrophile.

Des corrélations de Hammett non linéaires ont été décrites pour des réactions de cycloaddition dipolaire-1.3 :

– les courbes présentent un minimum (pour $\sigma_p = 0$) lors de l'addition d'arylnitriloxydes à des phénylacétylènes [(1), (2), (3)] ou à des styrènes (4) diversement substitués en para;

– la courbe semble se résoudre en deux corrélations distinctes (selon le signe de σ_p) lors de l'addition du diazométhane aux arylcétylènes (5).

D'autre part, certains auteurs [(6), (7), (8)] ont tenté de relier les vitesses de réaction de cycloaddition aux propriétés des orbitales frontières. Le but de ce travail est de voir si l'aspect particulier de ces courbes de Hammett peut être relié au propriétés des orbitales moléculaires des entités en réaction.

MÉTHODE. — Les schémas I et II représentent deux cas possibles de disposition relative des orbitales les plus hautes occupées (H. O.) et les plus basses vacantes (B. V.) du dipôle et du dipolarophile.

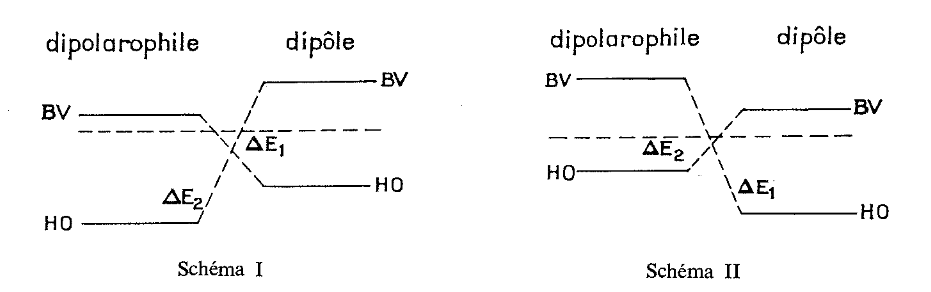


Schéma I

Schéma II

Les différentes études réalisées pour les réactions de cycloaddition dipolaire 1.3 sembleraient indiquer que ces réactions sont sous contrôle frontalier [(7), (9), (10), (11)]. Dans ces conditions, selon Fukui (12), si ΔE_1 est petit devant ΔE_2, le dipôle aurait un caractère plutôt nucléophile (*schéma* I).

Par contre, si ΔE_1 est grand devant ΔE_2, le dipôle aurait un caractère plutôt électrophile (*schéma* II).

Nous allons essayer de voir si ces hypothèses s'appliquent dans deux cas particuliers.

RÉSULTATS. — Les calculs de ΔE_1 et ΔE_2 ont été effectués pour les réactions du diazométhane et de l'oxyde de benzonitrile sur les phénylacétylènes parasubstitués : les valeurs de constantes de vitesse sont issues des publications de Stephan (5) et Dondoni (1). L'ensemble est décrit dans le tableau suivant :

TABLEAU

$$X\,Ph - C \equiv CH + CH_2N_2 \longrightarrow$$

X	$10^4\,k$ ($l.mol^{-1}.s^{-1}$) (*)	$1/\Delta E_1$ (u. a.)	$1/\Delta E_2$ (u. a.)	$(1/\Delta E_1)+(1/\Delta E_2)$
MeO	0,217	1,880	1,680	3,560
H	0,275	1,900	1,580	3,480
Cl	0,715	2,018	1,619	3,637
NO_2	8,975	2,190	1,510	3,700

(*) Dans DMF/éther (80 : 20) à 25°C.

$$X\,Ph - C \equiv CH + Ph\,CNO \longrightarrow$$

X	$10^4\,k$ ($l.mol^{-1}.s^{-1}$) (*)	$1/\Delta E_1$ (u. a.)	$1/\Delta E_2$ (u. a.)	$(1/\Delta E_1)+(1/\Delta E_2)$
MeO	22,4	1,860	1,980	3,840
H	17,8	1,890	1,850	3,740
Cl	22,3	2,005	1,899	3,904
NO_2	42,9	2,170	1,750	3,920

(*) Dans CCl_4 à 25°C.

DISCUSSION. — Lors de l'addition de diazométhane aux arylacétylènes, l'interaction ΔE_1 (entre HO du dipôle et BV du dipolarophile) est toujours plus faible que ΔE_2. Ce résultat est en accord avec le caractère nucléophile de la cycloaddition [ρ est toujours positif (5)]. On observe de plus que lorsque σ augmente dans l'ordre MeO, H, Cl, NO_2, la différence $\Delta E_1 - \Delta E_2$ croît également. Le caractère plus nettement nucléophile de la réaction pour le dérivé paranitré ($\rho + 2{,}0$) par rapport au méthoxylé ($\rho + 0{,}5$) correspondrait bien aux valeurs relatives de ΔE_1 et ΔE_2.

Lors de la réaction du benzonitriloxyde et des arylacétylènes, ΔE_1 est inférieur à ΔE_2 pour R = H, Cl et NO_2. Par contre, l'inverse est observé pour R = MeO. Rappelons que la courbe de Hammett présentait un minimum pour R = H avec une faible influence accélératrice des substituants ≠ H (1). Le caractère légèrement électrophile de l'addition pour un substituant donneur correspondrait ainsi à $\Delta E_2 < \Delta E_1$, alors qu'un caractère légèrement nucléophile correspondrait à $\Delta E_1 < \Delta E_2$. Notons cependant que la corrélation

de Hammett établie pour la réaction $pR-PhCNO+PhC\equiv CH$ dégageait un caractère légèrement électrophile de l'addition au phénylacétylène ([1]), alors que le calcul donne pour R = H une valeur de ΔE_1 légèrement inférieure à ΔE_2. L'accord semble néanmoins qualitativement bon.

Il apparaît ainsi une assez bonne relation dans les deux cas cités, entre les caractères plus ou moins électrophiles ou nucléophiles des réactions des deux dipôles sur les aryl-acétylènes et les positions relatives des énergies des O. M. de ces entités. Ces variations pourraient se relier à un déplacement plus ou moins prononcé du mécanisme réactionnel, lequel entraîne généralement une non-linéarité des courbes de Hammett ([13]).

Sustmann [([7]), ([8])] a tenté de relier les constantes de vitesse de cycloadditions dipolaires-1.3 aux propriétés des O. M. par la méthode des perturbations du second ordre. Il considère la perturbation comme constante devant la différence d'énergie entre les O. F. et relie le logarithme de la constante de vitesse aux différences d'énergie entre les orbitales frontières :

$$\log k = \mathrm{A}\,\beta^2 \left(\frac{1}{\Delta E_1} + \frac{1}{\Delta E_2}\right).$$

Dans le cas des réactions du benzonitriloxyde, le terme $(1/\Delta E_1)+(1/\Delta E_2)$ varie dans l'ordre $NO_2 > Cl > MeO > H$. Les vitesses de réaction se classent dans l'ordre $NO_2 > MeO \simeq Cl > H$. L'accord semble relativement satisfaisant et l'on retrouve bien le minimum de vitesse enregistré pour X = H.

Pour les réactions du diazométhane, le terme $(1/\Delta E_1)+(1/\Delta E_2)$ est également minimal pour X = H à la différence de la courbe de Hammett ($NO_2 > Cl > MeO > H$).

Il semble que, dans ce cas, l'ordre des vitesses suive plutôt l'ordre des termes $1/\Delta E_1$ (interaction HO diazométhane-BV acétylénique); on a l'ordre $NO_2 > Cl > H > MeO$.

L'approximation des O. F., en privilégiant ou non une des interactions, semble ainsi permettre une approche satisfaisante des problèmes de réactivité dans les réactions de cycloaddition dipolaire-1.3.

Les valeurs de E_{HO} et E_{BV} ont été calculées [les valeurs expérimentales des potentiels d'ionisation (E_{HO}) et des affinités électroniques (E_{BV}) ne sont pas connues] par la méthode CNDO/2 ([14]). Bien que cette méthode ne soit pas bien adaptée à l'évolution des valeurs absolues des énergies des O. F., nous pensons que lorsqu'il s'agit des valeurs relatives d'une molécule par rapport à une autre, elle donne des résultats satisfaisants.

(*) Séance du 12 novembre 1973.

(1) A. Dondoni, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2397.
(2) J. A. Albright, *Diss. Abst. Int.*, B, 30, 1970, p. 3086.
(3) P. Beltrame, P. Sartirana et C. Vintani, *J. Chem. Soc.*, (B), 1971, p. 814.
(4) A. Battaglia et A. Dondoni, *Ricerca Sci.*, 38, 1968, p. 201.
(5) E. Stephan, L. Vo-Quang, Y. Vo-Quang et P. Cadiot, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 245.
(6) O. Eisenstein et N. Trong Anh, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1191.
(7) R. Sustmann, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2717.
(8) R. Sustmann et H. Trill, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 1972, p. 838.
(9) J. Bastide, N. El-Ghandour et O. Henri-Rousseau, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4225.
(10) K. N. Houk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, p. 8953.
(11) K. Bast, M. Christl, R. Huisgen et W. Mack, *Chem. Ber.* (à paraître).

([12]) K. FUKUI, T. YONEZAWA, C. NAGATA et H. SHINGU, *J. Chem. Phys.*, 1954, p. 1433.
([13]) P. R. WELLS, *Chem. Rev.*, 63, 1963, p. 171.
([14]) Programme Q. C. P. E. 141, Indiana University, Bloomington.

J. B. : *Laboratoire de Synthèse organique,*
Centre Universitaire,
66000 *Perpignan ;*

O. H.-R. : *Laboratoire de Chimie organique,*
Centre Universitaire,
66000 *Perpignan ;*

E. S. : *Laboratoire de Recherches de Chimie organique,*
E. R. A. n° 390,
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Isomérie et propriétés des 9-tungstohétéropolyanions.* Note (*) de MM. **Roland Contant**, **Jean-Marc Fruchart**, **Gilbert Hervé** et **André Tézé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les caractéristiques essentielles des isomères α et β des 9-tungstohétéropolyanions préparés pour la première fois avec Si^{IV}, Ge^{IV}, P^{V} et As^{V} sont données. L'action des ions tungstiques et molybdiques sur ceux-ci est étudiée.

L'existence d'hétéropolyanions correspondant à un rapport W (ou Mo)/atome central égal à 9 est connue depuis longtemps avec P^{V} et As^{V} (1), mais ces composés sont en réalité dimères, de formule $(X_2^{V}W_{18}O_{62})^{6-}$; leurs propriétés (2) et leur structure (3) sont connues. Récemment, L. Petterson a envisagé l'existence d'un 9-molybdophosphate monomère (4) tandis que dans notre laboratoire l'étude de l'influence de la nature des bases sur la vitesse d'hydrolyse basique du 11-tungstosilicate α a montré l'existence d'un intermédiaire, qui est un 9-tungstosilicate (5). Les ions $PV_3W_6O_{31}H^{5-}$ et $PV_3Mo_6O_{30}^{4-}$, préparés également dans notre laboratoire se rattachent vraisemblablement au même type (V^{V} y substituant partiellement Mo^{VI} ou W^{VI}) (12). Nous décrivons ici les caractéristiques et les propriétés essentielles des 9-tungstohétéropolyanions monomères obtenus avec Si^{IV}, Ge^{IV}, P^{V} et As^{V} comme hétéroéléments.

TABLEAU I

<table>
<tr><th></th><th></th><th>0</th><th>I</th><th>II</th><th>IV</th></tr>
<tr><td rowspan="2">SiW_9</td><td>α</td><td colspan="3">−0,80</td><td></td></tr>
<tr><td>β</td><td>−0,82</td><td colspan="2">−0,93</td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="2">GeW_9</td><td>α</td><td colspan="3">−0,85</td><td></td></tr>
<tr><td>β</td><td>−0,82</td><td colspan="2">−0,93</td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="2">PW_9</td><td>α</td><td colspan="3">−0,79</td><td></td></tr>
<tr><td>β</td><td colspan="2">−0,80</td><td>−0,89</td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="2">AsW_9</td><td>α</td><td colspan="3">−0,83</td><td></td></tr>
<tr><td>β</td><td colspan="2">−0,80</td><td>−0,90</td><td></td></tr>
</table>

ISOMÉRIE. — Avec chacun de ces quatre éléments, deux isomères ont été isolés à l'état solide sous forme de sels de sodium ou potassium. Ils sont notés α et β car ils conduisent respectivement, par addition de tungstate en milieu acide, aux 11-tungstohétéropolyanions

α et β et aux 12-tungstohétéropolyanions α et β lorsque ceux-ci sont stables ([6]). Les analyses et courbes de titrage protométriques permettent d'attribuer la formule $(X^{N}W_{9}O_{34})^{(14-N)-}$ aux isomères α et $(X^{N}W_{9}O_{34}H)^{(13-N)-}$ aux isomères β; des sels acides peuvent être obtenus.

Ces composés sont instables en solution. En milieu basique ou peu acide, (pH > 5 environ), ils se mettent en équilibre avec les espèces constitutives et les 11-tungstohétéropolyanions correspondants, notés XW_{11}. L'état final et la vitesse de transformation dépendent du pH et de la nature de l'hétéroélément. A un pH plus acide que la limite inférieure de stabilité de XW_{11}, les isomères α se transforment directement en composés dont les caractéristiques s'apparentent étroitement à celle du 21-tungsto-2-phosphate décrit par Kerhmann et Freinkel ([7]) puis Souchay ([8]), connu jusqu'ici uniquement avec P^{V}. Les isomères β se transforment de la même manière; toutefois, les faibles différences observées ne nous permettent pas d'affirmer l'existence d'isomères dans la série 21/2.

Ces transformations étant relativement lentes, les produits peuvent être polarographiés dans des milieux de pH très variable. Le tableau I indique la nature des vagues polarographiques observées à pH 4,7 et leurs $E_{1/2}$ par rapport à l'électrode à calomel saturée (les composés réduits sont notés par un chiffre romain correspondant au nombre d'électrons introduits dans l'ion).

Action du tungstate. — L'addition de tungstate et d'acide en proportions stœchiométriques aux composés XW_9 α conduit aux composés XW_{11} α puis XW_{12} α sauf avec As^{V}. En effet, l'espèce AsW_{12} α est instable en milieu aqueux; elle peut être stabilisée en milieu eau-dioxanne 50 %. Son polarogramme est alors très voisin de celui de PW_{12} α dans les mêmes conditions.

Avec SiW_9 β ou GeW_9 β, on obtient un 11-tungstosilicate (ou germanate) β. Toutefois, le produit formé est différent de ceux obtenus précédemment, que nous avions notés SiW_{11} β_A et SiW_{11} β_B ([6]). Ce sont donc au total trois isomères de SiW_{11} β que nous avons mis en évidence; ils conduisent en milieu acide au même 12-tungstosilicate SiW_{12} β.

Tableau II

Isomère	0		II		IV
SiW_{11} β_1		−0,63		−0,83	
SiW_{11} β_2		−0,63		−0,77	
SiW_{11} β_3		−0,69		−0,89	
SiW_{11} α		−0,75		−0,91	

La structure de ce dernier, déterminée par Y. Sasaki ([9]) montre que les tungstènes peuvent être classés en trois catégories, ce qui est en accord avec l'existence de trois isomères SiW_{11} β suivant que l'atome manquant appartient à l'une ou l'autre des catégories. Le

nouvel isomère obtenu à partir de SiW_9 β se transforme en β_A, ce dernier en β_B qui donne ensuite SiW_{11} α. Pour éviter toute ambiguïté sur la nature des isomères SiW_{11} β, ils seront notés désormais par un indice chiffré : 1, 2 ou 3 dans l'ordre d'isomérisation :

$$SiW_{11}\beta_1 \rightarrow SiW_{11}\beta_2(\beta_A) \rightarrow SiW_{11}\beta_3(\beta_B) \rightarrow SiW_{11}\alpha.$$

Les caractéristiques polarographiques de ces composés à pH 4,7 sont données dans le tableau II. Le schéma d'isomérisation précédent est valable pour GeW_{11}.

Avec PW_9 β et AsW_9 β, un mélange de P (As) W_{11} α et β est obtenu. Cela est dû à l'instabilité plus grande et à la rapidité des transformations de ces composés. La rapidité de l'isomérisation β → α ne permet pas d'observer précisément les intermédiaires. De même, il n'est pas possible d'obtenir PW_{12} β et AsW_{12} β, probablement très instables, les produits du type P_2W_{21} se formant préférentiellement en milieu acide.

L'action des ions métalliques de transition sur SiW_{11} β (1, 2 ou 3) conduit aux isomères $SiW_{11}M\ \beta_i$. La présence du métal M^{n+} stabilise ces produits, ce qui empêche les isomérisations. Cette caractéristique permet d'obtenir les isomères $PW_{11}M$ β et $AsW_{11}M$ β purs par addition de P (As) W_9 β solide à un mélange tungstate + M^{n+} aqueux à pH voisin de 5.

Action du molybdate. — L'addition de molybdate et d'acide en proportions stœchiométriques à SiW_9 α ou β conduit d'abord à SiW_9Mo_2 α ou β. L'action sur ce dernier du tungstate ou du molybdate en milieu acide conduit ensuite respectivement à $SiW_{10}Mo_2$ α

Tableau III

(Les vagues plus négatives, correspondant à des stades de réduction élevés, ne sont pas mentionnées.

<table>
<tr><th></th><th></th><th>0–I</th><th>I–II</th><th>II–III</th><th>III–IV</th><th>IV–V</th><th>V–VIII</th></tr>
<tr><td rowspan="2">SiW11Mo</td><td>α</td><td>+ 0,25</td><td>− 0,42</td><td colspan="4">− 0,77</td></tr>
<tr><td>β</td><td>+ 0,28</td><td>− 0,31</td><td colspan="2">− 0,63</td><td colspan="2">− 0,80</td></tr>
<tr><td rowspan="2">SiW10Mo2</td><td>α</td><td>+ 0,32</td><td>+ 0,02</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>β</td><td>+ 0,34</td><td>+ 0,05</td><td colspan="2">− 0,57</td><td></td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="2">SiW9Mo3</td><td>α</td><td>+ 0,34</td><td>+ 0,07</td><td>− 0,32</td><td colspan="2">− 0,58</td><td></td></tr>
<tr><td>β</td><td>+ 0,34</td><td>+ 0,10</td><td>− 0,26</td><td>− 0,55</td><td></td><td></td></tr>
</table>

ou β et SiW_9Mo_3 α ou β. De même, l'addition de molybdate aux SiW_{11} α ou β en milieu acide conduit aux $SiW_{11}Mo$ α ou β. Le tableau III donne les caractéristiques polarographiques de ces composés à pH 2,7. La réduction de ces composés a été effectuée.

Avec P^V, les composés analogues aux précédents sont instables en solution aqueuse. Ils ont toutefois pu être préparés par synthèse directe à l'état réduit [10].

L'action des ions métalliques de transition M^{n+} sur SiW_9Mo_2 permet d'obtenir les isomères SiW_9Mo_2M α ou β.

Outre les composés signalés dans cette Note, les 9-tungstohétéropolyanions isomères sont des produits de départ pour la synthèse de nombreux composés nouveaux. En particulier, l'action des ions métalliques de transition conduit à des séries non encore décrites ([11]).

(*) Séance du 12 novembre 1973.

([1]) H. Wu, *J. Biol. Chem.*, 43, 1920, p. 189.

([2]) P. Souchay, *Ann. Chim.*, 20, 1945, p. 96.

([3]) B. Dawson, *Acta Crystall.*, 6, 1953, p. 113.

([4]) L. Petterson, I. Anderson, L. Lyhman et N. Ingri, *Trans. Roy. Inst. Technol. Stockholm*, 256, 1972, p. 109.

([5]) B. Lemeur (à paraître).

([6]) P. Souchay, A. Tézé et G. Hervé, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1013.

([7]) F. Kerhmann et M. Freinkel, *Chem. Ber.*, 25, 1892, p. 1966.

([8]) P. Souchay, *Ann. Chim.*, 2, 1947, p. 203.

([9]) K. Yamamura et Y. Sasaki, *Chem. Comm.*, 1973, p. 648.

([10]) J. M. Fruchart, Résultats non publiés.

([11]) M. Leyrie, Résultats non publiés.

([12]) P. Courtin, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 75.

Laboratoire de Chimie IV,
associé au C. N. R. S. n° 146,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. – *Mise au point d'une méthode différentielle de détermination d'enthalpies de formation de complexes par transfert de charge entre l'iode et des donneurs d'électron de structures voisines.* Note (*) de M[lle] **Marie-Hélène Ducoin**, MM. **Georges Guiheneuf** et **Bruno Wojtkowiak**, présentée par M. Georges Champetier.

Soient les deux équilibres de formation de complexes par transfert de charge :

$$\text{(I)} \qquad I_2+D_1 \overset{K_1}{\rightleftarrows} C_1 \quad \Delta H_1,$$

$$\text{(II)} \qquad I_2+D_2 \overset{K_2}{\rightleftarrows} C_2 \quad \Delta H_2,$$

où D_1 et D_2, sont des donneurs d'électron de structures très voisines (par exemple remplacement d'un substituant CH_3 par C_2H_5) et C_1 et C_2 représentent les complexes formés selon les équilibres (I) et (II). En solution diluée, seuls se forment des complexes du type 1-1. On pourra déterminer les pouvoirs donneurs d'électron relatifs de D_1 et D_2 par comparaison des constantes ou des enthalpies de formation des complexes. Cette comparaison n'est pas toujours aisée ou possible lorsque ces grandeurs sont déterminées séparément car la précision fait parfois défaut et l'erreur dépasse l'excès d'une valeur par rapport à l'autre.

Récemment ([1]), nous avons mis au point une méthode de mesure directe du rapport K_1/K_2 des constantes des deux équilibres (I) et (II). Cette méthode permet d'obtenir K_1/K_2 avec une reproductibilité d'environ 3 %, ce qui améliore de beaucoup la précision. Aussi, l'étendons-nous à la détermination des enthalpies de formation des complexes.

En effet, partant de

$$-\operatorname{Log} K = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R},$$

on déduit facilement :

$$\operatorname{Log}\frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{RT} - \frac{\Delta S_2 - \Delta S_1}{R}.$$

En mesurant K_1/K_2 à différentes températures, puis en traçant la droite

$$\operatorname{Log}\frac{K_1}{K_2} = f\left(\frac{1}{T}\right),$$

on obtient $(\Delta H_2 - \Delta H_1)$ directement à partir de la pente alors que les mesures indépendantes de ΔH_1 et ΔH_2 ne permettent généralement pas un calcul précis de cette différence lorsqu'il s'agit de complexes de structures très voisines.

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude des complexes que donnent les acétates d'éthyle et de méthyle en présence d'iode dans un solvant apolaire (heptane) pour apprécier la variation de l'enthalpie d'association lors de la substitution d'un radical méthyle par

un radical éthyle. Les valeurs des enthalpies obtenues séparément par mesure directe conduisent aux valeurs suivantes (²) :

$$\Delta H_1 = (-3{,}20 \pm 0{,}08)\,\text{kcal/mole} \quad \text{(acétate d'éthyle),}$$

$$\Delta H_2 = (-3{,}12 \pm 0{,}07)\,\text{kcal/mole} \quad \text{(acétate de méthyle)}$$

soit une différence :

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = (0{,}08 \pm 0{,}15)\,\text{kcal/mole,}$$

trop faible pour être significative.

La méthode proposée, pour être relativement précise, nécessite une étude préalable des conditions opératoires portant sur la température et le domaine de longueurs d'onde; les conditions du choix des concentrations étant les mêmes que pour le calcul de K_1/K_2 (¹). *A priori*, le domaine de longueurs d'onde où s'effectueront les mesures est déjà fixé par la détermination de K_1/K_2. En effet pour calculer ce rapport, il est nécessaire que les coefficients d'extinction molaire des complexes soient égaux à la longueur d'onde de mesure choisie. On peut supposer que la variation de ces coefficients d'extinction est la même en fonction de la température et qu'ils restent égaux à la longueur d'onde sélectionnée. Ces considérations nous ont amené pour la présente étude à effectuer nos mesures dans une zone allant de 550 à 600 nm. Au-delà, les résultats n'ont plus de signification par suite de leur imprécision. Les variations de K_1/K_2 en fonction de la température sont faibles au-delà de 580 nm; et comme elles sont inférieures à l'erreur commise sur leur détermination, il nous a fallu restreindre encore le domaine de longueurs d'onde utilisable. En définitive, les mesures seront faites entre 550 et 580 nm. Les précédentes considérations nous montrent qu'il sera nécessaire de s'entourer de précautions particulières pour obtenir de bons résultats. Aussi, durant l'enregistrement, pour éviter au maximum toute source d'erreur, nous avons aménagé le compartiment de mesures du spectrophotomètre ultraviolet (« Beckman Acta III ») de façon que la cuve de référence soit mise en équivalence successivement avec l'une des quatre cuves échantillon renfermant chacune une solution différente; les cuves étant fixées sur un porte échantillon mobile. L'ensemble est rigoureusement thermostaté. La vérification du bon fonctionnement du système s'opère en enregistrant avant chaque mesure « la ligne de base » de chaque spectre.

Les résultats de quatre mesures différentes conduisent aux valeurs ci-dessous :

$\Delta H_2 - \Delta H_1$ (kcal.mole^{-1})	0,3	0,14	0,15	0,22
Coefficient de corrélation de la droite $\text{Log}(K_1/K_2) = f(1/T)$	0,976	0,98	0,993	0,999

d'où la valeur moyenne :

$$\overline{\Delta H_2 - \Delta H_1} = 0{,}20\ \text{kcal.mole}^{-1}$$

avec un écart type $s = 0{,}04$, si le pourcentage de confiance que l'on s'accorde est 95 %.

Cette méthode est particulièrement adaptée pour comparer les enthalpies de formation de complexes lorsque les donneurs D_1 et D_2 ont des réactivités très voisines. Aussi, l'avons-nous appliquée au cas des acétophénones substituées en méta et para complexées par l'iode.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Substituant	— (ΔH_s — ΔH_0) (*) (kcal-mole^{-1})
p-Cl	—0,25 ± 0,08
m-CF_3	—0,61 ± 0,02
p-CH_3	0,20 ± 0,04
m-CH_3	0,06 ± 0,03

(*) ΔH_0 = enthalpie de complexation de l'acétophénone; ΔH_s = enthalpie de complexation d'une acétophénone substituée.

(*) Séance du 26 novembre 1973.

(1) Mlle M.-H. Ducoin, G. Guiheneuf et B. Wojtkowiak, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

(2) G. Guiheneuf, C. Laurence et B. Wojtkowiak, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1157.

Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,
U. E. R. de Chimie,
38, *boulevard Michelet,*
44000 *Nantes.*

CHIMIE PHYSIQUE MINÉRALE. — *Étude de la transmission des ondes ultrasonores dans des sédiments artificiels immergés dans de l'octane.* Note (*) de MM. **Maurice Bachelet** et **Jacky Huguet**, présentée par M. René Lucas.

Des sédiments constitués par des billes de verre ou des grains de sels hydratés, immergés dans de l'octane, sont traversés par des ultrasons dont l'atténuation a été mesurée pour examiner l'influence de la dimension d des particules et de la longueur d'onde λ des ultrasons de fréquence comprise entre 0,5 et 3 MHz.

Pour que l'atténuation soit exponentielle, en fonction de l'épaisseur de sédiment, le rapport λ/d doit être supérieur à une valeur de l'ordre de 3.

L'emploi de grains de cuivre montre que l'atténuation croît beaucoup avec la densité.

Les ultrasons augmentent fortement la vitesse de déshydratation de sels hydratés ([1]); cet effet dépend de la fréquence et du sel, nous avons tenté de le relier à l'absorption des ultrasons par les sels; ainsi que dans nos mesures de pression de vapeur d'eau, c'est sous forme de grains cristallins de dimension inférieure au millimètre que les sels hydratés ont été soumis à l'action des ultrasons dont on mesure la propagation en immergeant les sels dans un liquide.

Les premiers essais peu concordants nous ont amenés à vérifier notre dispositif expérimental en employant des billes de verre de dimension comparable à celle de nos grains cristallins.

Selon la méthode de transmission, nous avons utilisé un appareil industriel appelé « métalloradar » destiné à sonder les pièces métalliques. L'oscilloscope de cet appareil permet de mesurer par la distance entre les signaux d'émission et de réception la durée du parcours entre les deux transducteurs identiques dont la plaque vibrante est en céramique de titanate de baryum.

La durée de parcours étant inversement proportionnelle à la célérité des ultrasons dans un liquide, nous avons ainsi mesuré par comparaison avec l'eau, une célérité de 1 200 $m.s^{-1}$ dans l'octane, ce qui correspond à la valeur admise. Nous avons choisi l'octane car il ne réagit pas sur les sels employés, ni sur le matériau plastique transparent qui a servi à fabriquer le récipient cylindrique comportant à ses extrémités les deux transducteurs.

L'atténuation A a été mesurée en disposant dans le circuit de réception un atténuateur gradué en décibels.

La hauteur du pic de réception est maintenue constante par l'atténuateur et l'on note les différences ΔA entre l'atténuation A_0 obtenue pour le liquide et celles A_1, A_2, ... observées pour des épaisseurs de 1, 2, ... cm de sédiment mesurées par un cathétomètre. La mise en place du sédiment nécessite une technique particulière, il faut éliminer les bulles d'air qui restent fixées sur les particules après leur immersion. On utilise une table à secousses; ou bien on fait le vide au-dessus du sédiment, et c'est cette dernière technique que nous avons employée. Des ultrasons de 2 MHz subissaient une atténuation de 28 dB pour 1 cm de sédiment de billes de verre de diamètre 100 μ, alors que par un traitement sous vide, l'atténuation est seulement de 8 dB.

La première théorie de propagation des ondes de vibration mécanique dans les milieux dispersés fut proposée en 1910 par Sewel ([2]). Deux phénomènes interviennent : la diffusion de l'onde par les particules, et le frottement du fluide sur les particules solides.

TABLEAU I

Atténuation (en dB.cm^{-1}) *des ultrasons par des billes de verre* ($\rho_1 = 2,9$)

f(MHz)	d(cm)×10².	20	10	5	4,5	3	2,5	1,8	1,7	1,1	1
0,5	λ/d........	1,2	2,4	4,8	5,3	8	8,8	13,4	14,1	21,8	24
	Exp. 2 α....	*e*	*i*	1						2	
	Th. 2 α_d..			5,33	3,45	1,14	0,66	0,25	0,21	0,06	0,04
	Th. 2 α_f..			0,14	0,15	0,23	0,25	0,38	0,40	0,62	0,68
	TOTAL 2 α..			5,47	3,60	1,37	0,91	0,63	0,61	0,68	0,72
1	λ/d........	0,6	1,2	2,4	2,7	4	4,4	6,7	7	10,9	12
	Exp. 2 α....	*e*	*e*	*e*		2,5		2,5		3,5	
	Th. 2 α_d..					9,1	5,44	1,98	1,66	0,45	0,34
	Th. 2 α_f..					0,32	0,38	0,54	0,57	0,88	0,96
	TOTAL 2 α..					9,42	5,82	2,52	2,23	1,33	1,30
2	λ/d........			1,2	1,35	2	2,4	3,35	3,5	5,45	6
	Exp. 2 α....			*e*		*i*		11		8	
	Th. 2 α_d..							15,8	13,3	3,83	2,71
	Th. 2 α_f..							0,77	0,8	1,25	1,38
	TOTAL 2 α..							16,57	14,1	5,08	4,09
3	λ/d........					1,33	1,47	2,22	2,36	3,6	4
	Exp. 2 α....			*e*		*i*		*i*		10	
	Th. 2 α_d..									32,1	23,8
	Th. 2 α_f..									1,53	1,7
	TOTAL 2 α..									33,63	25,5

En 1948 Urick [3], en utilisant une méthode préconisée par Lamb [4], imagina une autre théorie basée aussi sur les deux phénomènes précédents. On peut ainsi calculer le coefficient 2 α d'atténuation défini par la relation $I = I_0 \exp(-2 \alpha l)$; I et I_0, intensités; l, épaisseur traversée par l'onde.

Dans nos tableaux récapitulatifs, nous avons calculé les valeurs théoriques selon Urick, car elles sont moins différentes que selon Sewel de nos mesures expérimentales. Cependant, dans les sédiments, les particules sont très voisines les unes des autres, alors que les deux théories précédentes les supposent suffisamment éloignées comparativement à la longueur d'onde pour qu'il n'y ait pas d'interaction.

En 1964, M. L. Gaulard et J. C. Loewenstein [5] proposèrent une autre théorie : les particules solides et les creux liquides sont assimilés à un empilement alterné de sphères de deux espèces, différentes par leur rayon et par leur masse. Pour qu'il y ait propagation notable correspondant à une « bande passante » de 70 % il faut que $\lambda/d > n$; λ : longueur d'onde; d : diamètre des sphères solides; n : nombre dépendant de la concentration en volume des sphères solides dans le sédiment. J. C. Loewenstein a estimé $3 < n < 4$ pour des billes de verre immergées dans l'eau.

Pour un diamètre fixe de billes de verre (b. de v.) et une fréquence déterminée d'ultrasons, en faisant varier l'épaisseur de sédiment, nous avons tenté de mesurer le coefficient 2 α. Nous avons observé que si le rapport λ/d n'atteint pas une certaine valeur comprise entre 3 et 4, la variation de la hauteur du signal en fonction de l'épaisseur de sédiment traversé n'est pas exponentielle.

TABLEAU II

Atténuation (en $dB.cm^{-1}$) *des ultrasons par un sel et son métal*

		$CuSO_4$, 5 H_2O ($\rho_1 = 2,28$)									Cu ($\rho_1 = 8,9$)		
f (MHz)	*d* (cm) × 10^2	2		1,77		0,88		0,5		0,25	0,5		0,25
1	λ/*d*	6		6,72		13,7		24		48	24		48
	Exp. 2 α		2		4		5		7			53	
	Th. 2 α_d	2,71		1,87		0,23		0,04		0,005	0,04		0,005
	Th. 2 α_f	0,38		0,49		0,86		1,57		3,04	3,46		6,8
	TOTAL 2 α	3,09		2,36		1,09		1,61		3,045	3,5		6,805
3	λ/*d*	2		2,24		4,6		8		16	8		16
	Exp. 2 α		*i*		*i*		9		13			70	
	Th. 2 α_d					16,45		3,04		0,38	3,04		0,38
	Th. 2 α_f					1,51		2,16		5,25	5,81		11,7
	TOTAL 2 α					17,96		5,20		5,63	8,85		12,08

A titre d'exemple, par des ultrasons de fréquence $f = 2$ MHz soit $\lambda = 6.10^{-2}$ cm, nous avons obtenu les résultats suivants pour des billes de verre :

<table>
<tr><td>d (cm) × 10²</td><td>1</td><td>1,1</td><td>1,7</td><td>1,8</td><td>2,5</td><td>3</td><td>4,5</td><td>5</td></tr>
<tr><td>λ/d</td><td>6</td><td>5,45</td><td>3,5</td><td>3,35</td><td>2,4</td><td>2</td><td>1,35</td><td>1</td></tr>
<tr><td>A₀ — A₁</td><td colspan="2">8</td><td colspan="2">10</td><td colspan="2">20</td><td colspan="2">e</td></tr>
<tr><td>A₁ — A₂</td><td colspan="2">8</td><td colspan="2">11</td><td colspan="2">4</td><td colspan="2">-</td></tr>
<tr><td>2 α (dB.cm⁻¹)</td><td colspan="2">8</td><td colspan="2">11</td><td colspan="2">i</td><td colspan="2">-</td></tr>
</table>

La lettre *i* signifie indétermination. Quand λ/*d* est inférieur à ce qui a été constaté pour l'indétermination, on observe un phénomène d'éparpillement signalé sur les tableaux par la lettre *e*. Le signal de réception a un profil étalé comportant plusieurs pics situés à des distances plus grandes que précédemment. L'augmentation brutale de l'atténuation $\Delta A = A_0 - A_1$, pour une valeur inférieure à *n* avait été signalée et expliquée par M. L. Gaulard et J. C. Loewenstein; la valeur de λ/*d* correspondant à l'indétermination est du même ordre de grandeur que *n*.

Selon la théorie d'Urick :

a. le total $2\alpha = 2\alpha_d + 2\alpha_f$ augmente avec la fréquence *f*, mais l'influence de *f* diminue pour des faibles valeurs de *d*, quand $2\alpha_f$ est prédominant;

b. $2\alpha_d$ et $2\alpha_f$ varient en sens opposé en fonction de *d* et le total présente un minimum pour une certaine valeur de *d*;

c. $2\alpha_f$ augmente avec la densité ρ_1 des particules solides.

Les valeurs expérimentales de 2 α portées sur les tableaux vérifient qualitativement ces conclusions, mais pour $2\alpha_d$ l'expérience donne des valeurs plus faibles que la théorie, inversement à ce que l'on constate pour $2\alpha_f$. La densité ρ_1 des particules solides fait augmenter $2\alpha_f$ plus que selon la théorie d'Urick prévue pour des suspensions à faible concentration de particules solides. Une théorie nouvelle est à établir, en tenant compte du fait que pour les sédiments la concentration est forte.

TABLEAU III

Atténuation (en $dB.cm^{-1}$) *des ultrasons par divers sels hydratés*

		$CuSO_4, 5\,H_2O$ ($\rho_1 = 2{,}28$)				$SrCl_2, 6\,H_2O$ ($\rho_1 = 1{,}9$)				$BaCl_2, 2\,H_2O$ ($\rho_1 = 3{,}1$)			
f(MHz)	d (cm) × 10^2	2	1,77	0,88	0,50	2	1,77	0,88	0,50	2	1,77	0,88	0,50
1	λ/d........	6	6,72	13,7	24	6	6,72	13,7	24	6	6,72	13,7	24
	Exp. 2 α...	2		5		4		8		5			
	Th. 2 α_d...	2,71	1,87	0,23	0,04	2,71	1,87	0,23	0,04	2,71	1,87	0,23	0,04
	Th. 2 α_f...	0,38	0,49	0,86	1,57	0,31	0,39	0,69	1,26	0,58	0,74	1,36	2,1
	TOTAL 2 α...	3,09	2,36	1,09	1,61	3,02	2,26	0,92	1,30	3,29	2,61	1,59	2,14
3	λ/d........	2	2,24	4,6	8	2	2,24	4,6	8	2	2,24	4,6	8
	Exp. 2 α...	*i*		9		*i*		12		*i*		13,5	
	Th. 2 α_d...			16,45	3,04			16,45	3,04			16,45	3,04
	Th. 2 α_f...			1,51	2,16			1,20	2,11			2,02	3,54
	TOTAL 2 α...			17,96	5,20			17,65	5,15			18,47	6,58

La technique que nous avons employée ne permet pas de comparer l'action catalytique des ultrasons sur la déshydratation des sels étudiés.

(*) Séance du 5 novembre 1973.
(1) M. BACHELET et J. HUGUET, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1308.
(2) SEWEL, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, 210, 1910, p. 239-270.
(3) URICK, *J. A. S. A.*, 20, 1948, p. 283.
(4) LAMB, *Hydrodynamics*.
(5) M. L. GAULARD et J. C. LOEWENSTEIN, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1387.

Laboratoire de Chimie physique minérale,
Faculté des Sciences et Techniques de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

PHYSICOCHIMIE DES DIÉLECTRIQUES. — *Moments dipolaires et conformations moléculaires en relation avec les activités biologiques dans une série d'éthers substitués du diarylcarbinol.* Note (*) de MM. **Jacques Barbe, Alain Blanc** et **Józef Hurwic**, présentée par M. Paul Laffitte.

On a mesuré les moments dipolaires de quelques éthers du diarylcarbinol. On a ensuite traité les résultats de ces mesures selon le modèle précédemment décrit [1] à propos des phénothiazines-N substituées. L'existence en solution d'un mélange de différents isomères de conformation supportant chacun une activité pharmacologique donnée est confirmée.

Dans le cadre de nos travaux portant sur la physicochimie des drogues à activités biologiques multiples, nous avons entrepris l'étude de quelques dérivés du diarylcarbinol. Ces molécules répondent à la formulation plane suivante :

Nous avons, plus précisément, retenu les quatre dérivés rapportés dans le tableau I.

TABLEAU I

Nature et position des substituants dans les composés étudiés

Composé	R_1	Carbone porteur de R_1	R_2
Diphénhydramine	H	–	H
Orphénadrine	CH_3	2	H
Bromazine	Br	4	H
Chlorphénoxamine	Cl	4	CH_3

Il est de fait que dans les drogues appartenant à la série chimique étudiée une substitution alkyle portant sur l'un des noyaux phényle diminue, en général, l'activité antihistaminique tout en pouvant soit augmenter soit diminuer l'activité anticholinergique selon qu'elle affecte les positions méta ou para du carbone lié à la chaîne alkylamine [(2) à (6)]. Il semble que l'on puisse d'ailleurs étendre ces conclusions aux substituants autres qu'alkyle [(7), (8)].

Cela étant et comme l'ont justement souligné Nauta, Rekker et Harms [9], les études basées tant sur les mesures de pK_a que sur les mesures de tension superficielle n'ont jamais permis d'établir de corrélations valables entre les faits que nous rappellions à l'instant. Le résultat le plus important connu à ce jour concerne les effets électroniques susceptibles de modifier la charge relative de l'atome d'oxygène [10]. Il apparaît, en effet, qu'un abaissement de la densité électronique au niveau de cet atome correspond au maximum

de l'activité antihistaminique alors qu'une augmentation de cette même densité va de pair avec une activité anticholinergique élevée.

Ce résultat, pour fondamental qu'il soit, ne permet cependant pas d'expliquer la présence d'une activité sur le système nerveux central apparentée à l'activité sédative ([8]), même si cette propriété, et c'est généralement le cas, est de médiocre intensité. Il nous est donc apparu intéressant de mesurer l'éventuelle influence de la géométrie de la molécule sur ses propriétés.

A cet effet, nous avons initialement admis, comme précédemment pour les phénothiazines-N substituées ([1]), l'hypothèse de l'existence de multiples isomères de conformation. Nous avons ensuite établi un code numérique exprimant les principales propriétés pharmacologiques de nos produits. Nous avons pu ainsi estimer les fractions molaires, x_1, x_2 et x_3, correspondant à chacun des trois conformères incriminés et ce en prenant dans le dit code « + » comme unité et « (+) » comme demi-unité. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Code pharmacologique et fractions molaires concernant les différents conformères supposés

Composé	Activité sédative	x_1	Activité antihista-minique	x_2	Activité anticholi-nergique	x_3
Diphénydramine......	—	0,00	+ + +	0,60	+ +	0,40
Orphénadrine........	+	0,18	(+)	0,09	+ + + +	0,73
Bromazine...........	+	0,17	+ + + +	0,66	+	0,17
Chlorphénoxamine....	(+)	0,07	+ + + +	0,63	+ +	0,30

En ne considérant que les conformations pliées de type H extra-étalé, H extra-replié ou H intra-étalé décrites à propos des drogues phénothiaziniques ([1]), nous avons, pour chaque produit étudié, calculé, par addition vectorielle, le moment dipolaire théorique, μ_1, μ_2 et μ_3, de chacun de ces trois conformères.

Selon cette supposition il devenait possible de calculer le moment dipolaire théorique d'un mélange hypothétique d'isomères de conformation. Nous devions, pour ce faire, utiliser la relation

$$\mu^2_{\text{theor}} = \mu_1^2 x_1 + \mu_2^2 x_2 + \mu_3^2 x_3.$$

Par ailleurs, nous avons expérimentalement mesuré les moments dipolaires de nos produits en suivant la méthodologie décrite par Guggenheim et Smith [([11]), ([12])] et en opérant à la température contrôlée de $(25{,}00 \pm 0{,}05)$°C. La permittivité électrique des solutions benzéniques anhydres par rapport au vide a été relevée sur un dipolmètre « DM 01 W. T. W. » et l'indice de réfraction de ces mêmes solutions a été mesuré à l'aide d'un réfractomètre universel « O. P. L. ». Le domaine des fractions massiques était compris entre 5.10^{-3} et 40.10^{-3}. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III

Résultats des mesures de moment dipolaire suivant la méthode de Guggenheim et Smith [(11), (12)]

Composé	a_ε	a_n	μ (debye)
Diphénhydramine	1,01	0,203	1,38 ± 0,06
Orphénadrine	1,09	0,225	1,46 ± 0,05
Bromazine	1,98	0,200	2,35 ± 0,05
Chlorphénoxamine	2,10	0,186	2,41 ± 0,05

Enfin, dans le tableau IV, nous avons rassemblé, pour chacune des molécules étudiées, les moments dipolaires calculés pour chaque conformation préalablement retenue lors de l'investigation diélectrique des phénothiazines, le moment dipolaire théorique correspondant au mélange hypothétique ainsi que les moments dipolaires expérimentalement mesurés.

TABLEAU IV

Moments dipolaires en debyes (μ_1, μ_2, μ_3) *calculés pour les trois conformères supposés, calculés* (μ_{theor}) *pour leur mélange hypothétique et déterminés expérimentalement* (μ_{exp})

Composé	H extra-étalé	H extra-replié	H intra-étalé	μ_{theor}	μ_{exp}
Diphénhydramine	1,90	0,99	1,72	1,33	1,38
Orphénadrine	1,83	1,27	1,36	1,45	1,46
Bromazine	3,80	1,27	3,41	2,35	2,35
Chlorphénoxamine	3,73	1,31	3,45	2,37	2,41

En conclusion, il apparaît que le modèle que nous préconisions après l'étude des drogues phénothiaziniques peut s'étendre sans objection à des séries chimiques voisines. Il se confirme donc que :

1° l'activité antihistaminique requiert, outre un noyau cyclique ou hétérocyclique et un azote basique [(13), (14)], une configuration repliée de la chaîne latérale;

2° l'activité sédative suppose une chaîne latérale étalée en position H extra par rapport au noyau; alors que

3° l'activité anticholinergique sous-entend, et cela en accord avec les précédents travaux de Nauta, Rekker et Harms (9), une configuration de type H intra.

(*) Séance du 26 novembre 1973.

(1) J. Barbe, A. Blanc et J. Hurwic, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1071.

(2) A. F. Harms, *Geneeskundige Gids*, 28, 1950, p. 90.

(3) U. G. Bijlsma, A. F. Harms, A. B. H. Funcke, H. M. Tersteege et W. Th. Nauta, *Arch. Intern, Pharmacol.*, 106, 1956, p. 332.

(4) A. F. Harms et W. Th. Nauta, *J. Med Pharm. Chem.*, 2, 1960, p. 57.

(5) A. H. Beckett, *Proc. 1st Intern. Pharmacol. Meeting*, Stockholm, 1961, Pergamon Press, 1963, VII, p. 5.

(6) R. F. Rekker, H. Timmerman, A. F. Harms et W. Th. Nauta, *Chim. Thérap.*, 1972, p. 279.

(7) G. Chen, C. R. Ensor et J. G. Clarke, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 75, 1950, p. 96.

(8) C. R. Ensor, D. Russell et G. Chen, *J. Pharmacol. Exptl. Therap.*, 112, 1954, p. 318.

(9) W. Th. Nauta, R. F. Rekker et A. F. Harms, *Proc. 3rd Intern. Pharmacol. Meeting*, Sao Paulo, 1966, Pergamon Press, 1968, VII, p. 305.

([10]) R. F. REKKER, H. TIMMERMAN, A. F. HARMS et W. TH. NAUTA, *Arzneimit. Forsch.*, 21, 1971, p. 688.
([11]) E. A. GUGGENHEIM, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 714.
([12]) J. W. SMITH, *Ibid.*, 46, 1950, p. 394.
([13]) E. J. ARIENS, *Molecular Pharmacology*, Academy Press, New York, I, 1964.
([14]) M. SCHACHTER, *Histamine and Antihistamines*, Pergamon Press, Oxford, 1973.

J. B. et A. B. :
Laboratoire de Chimie minérale,
U. E. R. de Pharmacie,
27, *boulevard Jean-Moulin,*
13385 *Marseille-Cedex* 04;
J. H. :
Laboratoire de Chimie des Diélectriques,
Université de Provence,
3, *place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille-Cedex* 03.

PHOTOCHIMIE. — *Étude, par spectrophotométrie infrarouge à basse température, de l'addition de l'oxygène singulet sur des aldéhydes α-éthyléniques en phase gazeuse.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Carmier** et **Xavier Deglise**, présentée par M. Paul Laffitte.

On montre que la réaction d'addition, en phase gazeuse, de l'oxygène singulet sur deux aldéhydes α-éthyléniques (acroléine et crotonaldéhyde) conduit à un dioxétanne, qui se transforme thermiquement, en phase condensée, en un énol-formiate époxydé.

Nous avons montré précédemment ([1]) que les aldéhydes α-éthyléniques réagissaient, en phase liquide, avec l'oxygène singulet produit par voie photochimique. Mais le taux de conversion trop faible de cette réaction rendait impossible toute étude analytique. Nous avons donc employé une méthode, mise au point précédemment au laboratoire, basée sur l'utilisation conjuguée d'une production d'oxygène singulet en phase gazeuse par voie électrique et de la spectrophotométrie infrarouge à basse température ([2]).

Techniques expérimentales.

L'oxygène soumis à la décharge HF, contenant 5 % au moins d'oxygène singulet ([2]), est envoyé sous basse pression (0,5 à 1,2 Torr) dans le tube central de l'injecteur à double paroi d'une cellule infrarouge ([2]). Après purification et dégazage, l'acroléine ou le crotonaldéhyde est admis dans le tube extérieur de l'injecteur, par l'intermédiaire d'une microvanne aiguille de précision « Whitey ». La réaction entre l'oxygène singulet et l'aldéhyde a lieu à l'extrémité de l'injecteur, positionnée à moins de 1 cm d'une fenêtre en NaCl, refroidie à — 190°C, où se piègent les produits formés. Le débit d'oxygène est de 300 ml/s, celui du réactif environ 10 % du débit précédent.

Après avoir enregistré le spectre de l'aldéhyde pur piégé à — 190°C sur la fenêtre en NaCl de la cellule infrarouge, nous enregistrons, dans les mêmes conditions, le spectre du produit de la réaction.

L'évolution thermique de ce produit en fonction de la température peut être suivie jusqu'à la température ambiante, après avoir retiré l'air liquide de la cellule, en examinant les modifications éventuelles des spectres successifs.

Tableau I

Spectres infrarouges des produits de la réaction acroléine + O_2 ($^1\Delta_g$)

Fréquences (cm^{-1}) à —190°C	Fréquences (cm^{-1}) à —150°C	Attribution (*)
(**)	(**)	
–	1 737 F	ν (C=O) saturé
1 728 F	–	ν (C=O) saturé
1 419 m	–	δ (CH)
1 405 f	1 405 m	δ (CH)
–	1 311 F	δ (CH) trisubstitué
–	1 272 F	ν (C—O)
–	1 247 f	⟍O⟋ sym
828 m	–	ν (O—O)
–	785 m	⟍O⟋ asym
–	753 m	⟍O⟋ asym

Tableau II

Spectres infrarouges des produits de la réaction crotonaldéhyde + O_2 ($^1\Delta_g$)

Fréquences (cm^{-1}) à —190°C	Fréquences (cm^{-1}) à —150°C	Attribution (*)
(**)	(**)	
–	1 737 F	ν (C=O) saturé
1 728 m	–	ν (C=O) saturé
–	1 310 F	δ (CH) trisubstitué
–	1 275 F	ν (C—O)
–	1 235 f	⟍O⟋ sym
–	880 m	⟍O⟋ asym
830 ff	–	ν (O—O)
–	753 m	⟍O⟋ asym

(*) D'après ([3]).

(**) Nous n'observons aucune bande nouvelle dans la région 4 000-1 800 cm^{-1}.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET INTERPRÉTATION. — Lorsqu'on laisse la température des produits piégés s'élever à partir de −190°C, les spectres des produits d'addition, en phase gazeuse, de l'oxygène singulet sur l'acroléine (*cf.* tableau I) et sur le crotonaldéhyde (*cf.* tableau II) ne se modifient pas jusqu'à −150°C. Au voisinage de cette dernière température, ils évoluent brusquement, puis ne subissent plus de modification importante jusqu'à la température ambiante.

Les produits d'addition, stables jusque vers −150°C, présentent une bande [ν (C=O)] correspondant à un groupement carbonyle saturé et une bande [ν (O−O)] correspondant à une liaison O−O.

Pour identifier les produits de la réaction, nous avons alors envisagé les mécanismes d'addition thermodynamiquement possibles (4), à savoir (5) :

— Formation d'un dioxétanne :

(I) $$R-CH=CH-CH=O \xrightarrow{+O_2(^1\Delta)_g} R-\underset{|\ \ \ \ \ \ \ |}{CH-CH}-CH=O;$$ (O—O ponté entre les deux CH)

$R \equiv H$ pour l'acroléine, $R \equiv CH_3$ pour le crotonaldéhyde.

— Addition concertée de type « ène » :

(II) R(H)C=C(H)–C(H)=O $\xrightarrow{+O_2(^1\Delta g)}$ [état de transition : R, H–C⋯C–H, C=O, H, O⋯O⋯H] ⟶ R(H)C(OOH)–C(H)=C=O

— Formation d'un peroxyranne :

(III) $$R-CH=CH-CH=O \xrightarrow{+O_2(^1\Delta_g)} R-CH—CH-CH=O.$$ (pont O^+ entre les deux CH, portant O^-)

Les bandes obtenues ne sont pas attribuables à une fonction cétène et à une fonction hydroperoxyde. On peut donc éliminer le mécanisme (II). Mais on ne peut pas choisir entre la formation d'un dioxétanne et la formation d'un peroxyranne, car, dans les deux cas, nous sommes en présence d'un groupement carbonyle saturé et d'une liaison O−O. En fait, la transformation thermique du peroxyranne en phase condensée devrait conduire à (5) :

(IV) R−CH—CH—C(H)=O (pont O^+–O^-, O^-⋯H) ⟶ R−CH(OOH)—CH=C=O

Or, le produit de transformation, dans les cas des deux aldéhydes, ne présente aucune bande compatible avec une telle attribution; la formation du peroxyrane peut donc être éliminée.

La seule réaction d'addition probable est la formation de dioxétanne qui se transforme vers − 150°C, en phase condensée, puisque nous constatons alors une modification du spectre.

Comme les bandes du spectre infrarouge ne semblent pas compatibles avec leur attribution à un mélange formaldéhyde-glyoxal (cas de l'acroléine) ou acétaldéhyde-glyoxal (cas du crotonaldéhyde), nous pouvons éliminer la décomposition du dioxétanne selon la réaction (5) :

(V) R−CH(−O−O−)CH−CH=O → R−CH=O+O=CH−CH=O

En fait les bandes peuvent être attribuées à un énol-formiate époxydé, qui avait déjà été mis en évidence par Schaer lors de l'oxydation d'aldéhydes α-éthyléniques par l'acide peracétique (6).

Le mécanisme probable de transformation du dioxétanne serait donc :

(VI) R−CH(−O−O−)CH−CH=O ⟶ R−CH(O·)−CH(O·)−CH=O ⟶ R−CH(−O−)CH−O−CH=O

(*) Séance du 12 novembre 1973.

(1) J. C. CARMIER et X. DEGLISE, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1187.

(2) J. C. CARMIER et X. DEGLISE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 868; J. C. CARMIER, *D. E. A.*, Nancy, 1972.

(3) C. N. R. RAO, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1963; N. B. COLTHUP, L. H. DALY et S. E. WIBERLEY, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1964.

(4) J. C. CARMIER, *Thèse de Doctorat en Chimie physique* (3e cycle), Nancy, 1973.

(5) D. R. KEARNS, *Chem. Rev.*, 71, 1971, p. 395.

(6) C. SCHAER, *Helv. Chim. Acta*, 1958, p. 619.

I. N. P. et Université I de Nancy,
Département de Chimie physique et Pétrolochimie,
E. R. A. n° 136 du C. N. R. S.,
1, rue Grandville,
54042 Nancy-Cedex.

STRUCTURE MOLÉCULAIRE. — *Sur les moments électriques de sulfonium, phosphonium, arsonium et stibonium cyclopentadiénylures.* Note (*) de MM. **Henri Lumbroso, Douglas Lloyd** et **Gordon S. Harris**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'analyse des moments électriques des diphénylsulfonium, triphénylphosphonium et triphénylarsonium tétraphénylcyclopentadiénylures montre que, dans cette série, la contribution du schéma ionique II croît dans l'ordre S < P < As. Le moment du dérivé triphénylstibonium correspondant est *anormalement* faible. Le triphénylarsonium (acétyl-2-triphényl-3.4.5 cyclopentadiénylure) possède la conformation (As, O)-*cis*.

Les propriétés physicochimiques des sulfonium phosphonium arsonium et stibonium cyclopentadiénylures indiquent pour ces composés une formule hybride de résonance entre les schémas de valence covalent I et ionique II [(1) à (3)] :

I ⟷ II

($X = SR_2, PPh_3, AsPh_3, SbPh_3$)

La contribution du schéma ionique II confère au radical cyclopentadiénylure des diméthylsulfonium, triphénylphosphonium et triphénylarsonium cyclopentadiénylures un certain caractère aromatique, mesuré par (J_{ij}, constante de couplage entre les protons i et j) : $\Delta J = J_{23} - J_{34} = 0{,}93$, 0,75 ou 1,04 (2). Elle rend compte des spectres ultraviolets et des basicités des diphénylhétéronium et triphénylhétéronium tétraphénylcyclopentadiénylures $Ph_4Cy{=}YPh_2$ (Y = S, Se, Te), $Ph_4Cy{=}ZPh_3$ (Z = P, As, Sb) (3). La contribution du schéma II, pour les ylures cités, décroît dans l'ordre : $Sb > As > P \gg Se \sim S$.

Dans le présent travail nous avons déterminé en solution benzénique à 25 °C les moments électriques des tétraphénylcyclopentadiénylures indiqués dans le tableau, qui contient également divers nombres empruntés à la bibliographie.

TABLEAU

N°	Ylure	μ (a)
1.	Diphénylsulfonium tétraphénylcyclopentadiénylure	6,69
1′.	Méthyl(phényl)sulfonium tétraphénylcyclopentadiénylure	6,90
1″.	Diméthylsulfonium fluorénylure	6,2 (4)
2.	Triphénylphosphonium cyclopentadiénylure	6,99 (5)
2′.	Triphénylphosphonium tétraphénylcyclopentadiénylure	7,75
2″.	Triphénylphosphonium fluorénylure	7,09 (6)
3′.	Triphénylarsonium tétraphénylcyclopentadiénylure	8,32 (b)
3″.	Triphénylarsonium fluorénylure	7,80 (7)
4.	Triphénylarsonium (acétyl-2-triphényl-3.4.5 cyclopentadiénylure)	5,29
5.	Triphénylstibonium tétraphénylcyclopentadiénylure	2,2
	Triphénylarsine-sulfure	5,45 (c)

(a) Exprimés en unité debye, et calculés pour $P_E + P_A = R_D$.
(b) Le triphénylarsonium (triphényl-2.3.4 cyclopentadiénylure) a un moment de 8,46 D.
(c) La mesure a été effectuée à 31°C.

1. Les moments des hétéronium tétraphénylcyclopentadiénylures étudiés sont sensiblement plus grands que ceux des hétéronium cyclopentédiénylures ou fluorénylures correspondants :

$$\mu(\mathbf{2'})-\mu(\mathbf{2}) = 0{,}76\ \text{D}, \qquad \mu(\mathbf{2'})-\mu(\mathbf{2''}) = 0{,}66\ \text{D};$$

$$\mu(\mathbf{1}) - \mu(\mathbf{1''}) = 0{,}49\ \text{D}, \qquad \mu(\mathbf{3'})-\mu(\mathbf{3''}) = 0{,}52\ \text{D}.$$

Une contribution plus faible du schéma I, ou un allongement du dipôle de transfert μ (II), pourrait expliquer ce fait. La première hypothèse, qui résulterait d'une légère torsion de la double liaison exocyclique sous l'action des phényles fixés aux carbones 2 et 4 du cycle, est peu probable : l'hexachlorofulvène est plan ([8]). La seconde serait meilleure : si les phényles liés aux carbones 2 et 4 sont (sans doute) tournés d'un angle voisin de 90° en raison de la présence encombrante des phényles du groupement XPh_n, les phényles fixés

$AsPh_3$ $AsPh_3$ $\overset{+}{As}Ph_3$
C=O C—Me C—$\bar{O}$
Me O Me
Forme(As,O)-cis Forme(As,O)-trans Schéma de valence III

Conformation (As, O)-*cis* et (As, O)-*trans* du triphénylarsonium (acétyl-2-triphényl-3.4.5 cyclopentadiénylure), et schéma d'interaction entre les groupes Ph_3As et COMe.

aux carbone 3 et 4 peuvent faire des angles assez petits (~ 45°) avec le plan du cycle. Si ceci est correct on évalue à 8,32 — (7,80 — 6,99) = 7,51 D ou 8,32 — (7,75 — 6,99) = 7,56 D, et à 6,69 — (7,75 — 6,99) = 5,93 D, les moments des triphénylarsonium et diphénylsulfonium cyclopentadiénylures, encore non déterminés.

Les moments primaires (correspondant au schéma covalent I) des triphénylphosphonium et triphénylarsonium cyclopentadiénylures peuvent être supposés égaux aux moments (5,4 et 5,5 D) des groupes $Ph_3P = CH_2$ et $Ph_3As = CH_2$, déduits des moments (5,50 et 5,40 D) des benzoylméthylène-triphénylphosphoranne et benzoylméthylène-triphénylarsénanne qui, tous deux, ont la conformation (Z,O)-*cis* ([9]).

Les écarts μ — μ (I), entre moment mesuré et moment primaire, seraient donc de 1,59 et 2,53 D pour les triphénylphosphonium et triphénylarsonium cyclopentadiénylures, et la contribution du schéma ionique (II) égale à

$$1{,}59/(4{,}8\times 3{,}1) = 0{,}11 \qquad \text{ou} \qquad 2{,}53/(4{,}8\times 3{,}2) = 0{,}17$$

dans ces composés. Le moment primaire du diphénylsulfonium cyclopentadiénylure n'est pas accessible, mais l'écart entre son moment et ceux des triphénylphosphonium et triphénylarsonium cyclopentadiénylures est suffisamment grand pour pouvoir affirmer

que la contribution du schéma II y est inférieure à 0,10. Si l'on doit considérer comme seulement approximatives les contributions en schéma II proposées, l'ordre des valeurs indiqué est certainement significatif, et confirme les résultats antérieurs obtenus par d'autres méthodes (*voir* ci-dessus).

Les moments des triphénylphosphonium cylcopentadiénylure et fluorénylure sont voisins, et se classent dans l'ordre μ (**2**) < μ (**2″**). Il existe des arguments en faveur d'un taux de délocalisation plus grand de la double liaison exoxyclique dans les fulvènes que pour les dibenzofulvènes, et ceci pourrait se reporter aux ylures correspondants, mais cet effet serait compensé par une séparation plus grande entre les centroïdes positif et négatif dans les dérivés du fluorène. Quoi qu'il en soit, l'ordre μ (**2**) < μ (**2″**) n'appuie pas l'hypothèse émise par Gray ([10]), après examen des déplacements chimiques du carbone 13, selon laquelle le cyclopentadiénylure **2** serait surtout décrit par la formule ionique II, et le fluorénylure **2″** par la formule $Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}$(résidu).

2. Contrairement à ce que laissaient présager ses propriétés physico-chimiques ([3]), le moment trouvé (2,2 D, seulement) pour le triphénylstibonium tétraphénylcyclopentadiénylure est très *inférieur* à ceux des phosphonium et arsonium ylures correspondants. Trois mesures concordantes, sur des échantillons provenant de préparations différentes, ont donné le même résultat, à 0,1 D près. Il est peu vraisemblable que cet ylure soit associé en solution benzénique, ou forme un complexe avec le solvant. Ce résultat — *a priori* inattendu — serait à rapprocher de celui observé pour le tri(p-tolyl)stibinoxyde qui possède, dans le benzène et le dioxanne, un moment très faible : 2,0 ou 2,3 D ([11]), d'où l'on déduit un dipôle de (2,0-2,3) — μ (toluène) = 1,65-1,95 D pour le triphénylstibinoxyde. Par contre, comme attendu, le moment du triphénylstibine-sulfure, 5,45 D ([11]), est égal à celui du triphénylarsine-sulfure (5,45 D) et supérieur au moment du triphénylphosphine-sulfure [4,80 D ([11])]. [Les moments des triphénylphosphine, triphénylarsine et triphénylstibine sont, respectivement, de 1,45, 1,08 et 0,83 D ([12]).]

3. Le triphénylarsonium (acétyl-2-triphényl-3,4,5 cyclopentadiénylure) peut en principe exister sous les conformations planes (As,O)-*cis* et (As,O)-*trans* (*fig.*) qui ont pour moments 5,5 et 10,2 D, calculés à partir des moments [2,92 D à 49° de l'axe C—CO ([13]), et 8,46 D] de l'acétophénone et du triphénylarsonium (triphényl-2,3,4 cyclopentadiénylure) en ignorant le moment d'interaction entre les groupes Ph_3As et COMe. Comme celui-ci est dirigé en sorte qu'il accroît les deux moments calculés cités, et que le moment de l'ylure (4,29 D) est inférieur à M (*c*) = 5,5 D, on peut affirmer que la cétone considérée existe exclusivement sous la forme *cis*, qui est celle observée pour les molécules dans la phase solide ([14]).

(*) Séance du 5 novembre 1973.
(1) A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York et Londres, 1966.
(2) E. E. Ernstbrunner et D. Lloyd, *Chemistry and Industry*, 1971, p. 1332.
(3) B. H. Freeman, D. Lloyd et M. I. C. Singer, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 343.
(4) G. M. Phillips, J. S. Hunter et L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 146.
(5) F. Ramirez et S. Levy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 67.
(6) A. W. Johnson, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 282.
(7) A. W. Johnson et J. O. Martin, *Chemistry and Industry*, 1965, p. 1726.
(8) A. Skancke, *Acta Chem. Scand.*, 27, 1973, p. 1735.
(9) H. Lumbroso, C. Pigenet, A. Arcoria et G. Scarlata, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3838, H. Lumbroso, D. M. Bertin et P. Froyen, *Ibid.*, 1973 (sous presse).

(10) G. A. GRAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 5092.

(11) K. A. JENSEN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 250, 1943, p. 268.

(12) A. L. MC CLELLAN, *Tables of experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963.

(13) H. LUMBROSO et C. G. ANDRIEU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1575.

(14) G. FERGUSON, D. F. RENDLE, D. LLOYD et M. I. C. SINGER, *Chem. Commun.*, Grande-Bretagne, 1971, p. 1970.

Laboratoire de Chimie générale,
Université de Paris-VI,
Tour 55,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05

et

Department of Chemistry,
University of St. Andrews,
St. Andrews, Fife,
Grande-Bretagne.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Analyse rotationnelle de la bande* (1, 1) *d'une transition a* $^3\Sigma_u^- - X\ ^1\Sigma_g^+$ *du radical* P_2. Note (*) de MM. **Jean Brion** et **Jacques Malicet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse rotationnelle de la bande (1, 1) d'une transition interdite ($^3\Sigma - {}^1\Sigma$) observée par S. Mrozowski et C. Santaram est effectuée. La nature exacte de l'état supérieur est discutée (état $a\ ^3\Sigma_u^-$). Les constantes rotationnelles B'_v et D'_v du niveau $v' = 1$ ainsi que les constantes de dédoublement λ et γ de l'état supérieur sont calculées.

Observée pour la première fois par S. Mrozowski et C. Santaram [1] qui en ont donné la classification vibrationnelle portant sur 20 têtes de bandes, la transition a été attribuée par ces auteurs à un système $a\ ^3\Sigma_u^+ - X\ ^1\Sigma_g^+$. Reprenant l'étude détaillée de cette transition, nous avons entrepris récemment son enregistrement à haute dispersion (0,6 Å/mm) au moyen d'une technique expérimentale précédemment décrite [2] : décharge HF à travers un mélange (P_4+He) sous pression réduite, contenu dans une ampoule scellée et chauffé à 320°C environ. Les bandes obtenues, situées dans la région spectrale 3 500-4 500 Å sont toutes dégradées vers le rouge et présentent des têtes simples.

Actuellement, nous avons effectué l'analyse rotationnelle de la bande (1, 1) dont l'origine se situe à 28 240,2 cm^{-1}. L'analyse des bandes (0, 1) et (1, 2) qui présentent chacune un niveau commun avec la bande étudiée ici, est en cours et confirme avec précision celle de la bande (1, 1). Les classements regroupés dans le tableau I montrent l'existence de trois séries de raies qui ont été identifiées aux branches ^{S}R, Q et ^{O}P d'une transition $a\ ^3\Sigma_u^- - X\ ^1\Sigma_g^+$. Plusieurs arguments sont à la base de l'identification de l'état supérieur à un état $^3\Sigma_u^-$ et non $^3\Sigma_u^+$ comme il avait été avancé jusqu'alors à partir de considérations expérimentales.

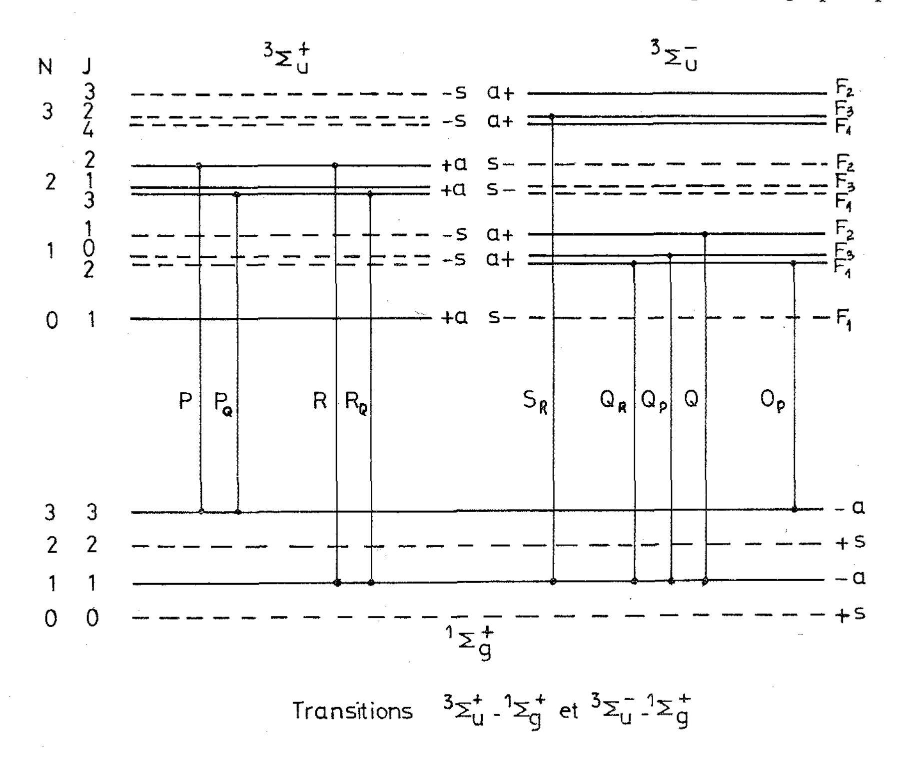
TABLEAU I

Analyse rotationnelle de la bande (1, 1) *de la transition* $a\ ^3\Sigma_u^- - X\ ^1\Sigma_g^+$

N	^{S}R	Q	^{O}P	N	^{S}R	Q	^{O}P
9.....	–	–	28 223,76	39.....	28 208,41	28 169,95	28 127,00
11.....	28 244,63	–	219,71	41.....	203,18	162,56	117,70
13.....	244,20	–	215,55	43.....	197,46	154,92	107,97
15.....	243,71	–	210,93	45.....	191,43	146,83	097,91
17.....	242,77	–	205,97	47.....	185,08	138,47	087,50
19.....	241,46	–	200,54	49.....	–	129,64	076,75
21.....	239,79	–	194,86	51.....	171,22	120,65	065,57
23.....	237,73	–	188,82	53.....	163,75	111,26	054,08
25.....	235,24	28 210,93	182,34	55.....	155,93	–	042,18
27.....	232,52	206,17	175,54	57.....	147,73	091,24	029,91
29.....	229,45	201,09	168,40	59.....	139,17	–	017,35
31.....	225,94	195,57	160,80	61.....	130,24	–	004,39
33.....	222,09	189,71	152,92	63.....	120,89	–	27 991,09
35.....	217,90	183,41	144,64	65.....	111,26	–	977,46
37.....	213,29	176,85	136,04	67.....	101,17	–	–

DISCUSSION DE LA NATURE DES ÉTATS. — 1° *État inférieur.* — Les données de l'analyse vibrationnelle réalisée par S. Mrozowski et C. Santaram confirmées par nos propres mesures montrent une identité très satisfaisante des $\Delta G''(v+1/2)$ de l'état inférieur de la transition étudiée avec ceux, connus par ailleurs, de l'état $X\,^1\Sigma_g^+$. En conséquence, il apparaît de façon certaine que l'état inférieur est l'état fondamental de la molécule P_2.

2° *État supérieur.* – L'essai de mise en évidence des différences $\Delta_2 F(N)$ connues du niveau $v'' = 1$ de l'état inférieur à partir de l'établissement de tous les classements possibles entre les séries prises deux à deux s'est avéré négatif. Ce fait ne peut s'expliquer qu'en



considérant l'état supérieur comme un état $^3\Sigma^-$. En effet, les défauts de combinaison importants observés dans l'état inférieur s'interprètent alors aisément comme la conséquence des dédoublements dans l'état supérieur (*fig.*).

La nature paire ou impaire (*g* ou *u*) de l'état $^3\Sigma$ se déduit de considérations portant sur sa configuration électronique. Cet état, énergétiquement le plus bas localisé actuellement, doit être issu de la première des configurations électroniques excitées donnant lieu à des états $^3\Sigma$:

$$\text{KKLL}\ (\sigma_g 3s)^2 (\sigma_u 3s)^2 (\pi_u 3p)^3 (\sigma_g 3p)^2 (\pi_g 3p)\ :$$

$$^1\Sigma_u^+,\quad ^1\Sigma_u^-,\quad ^1\Delta_u;\qquad ^3\Sigma_u^+,\quad ^3\Sigma_u^-,\quad ^3\Delta_u.$$

Nous avons représenté (*fig.*) les schémas théoriques correspondant aux deux transitions possibles : $^3\Sigma_u^+ - ^1\Sigma_g^+$ et $^3\Sigma_u^- - ^1\Sigma_g^+$. On constate des différences essentielles entre ces deux types de transitions concernant les branches observées. De ce fait, il est impossible

de confondre les deux hypothèses qui présentent des propriétés incompatibles entre elles. Les résultats de nos analyses se placent dans le cas d'une transition $a\ ^3\Sigma_u^- - X\ ^1\Sigma_g^+$. De plus, le classement proposé se révèle le seul capable de rendre compte avec exactitude de l'ensemble des propriétés de l'hypothèse retenue.

CALCUL DES CONSTANTES DE L'ÉTAT SUPÉRIEUR. — La connaissance précise des constantes de l'état inférieur, à partir des transitions $C\ ^1\Sigma_u^+ - X\ ^1\Sigma_g^+$ (3) et $A\ ^1\Pi_g - X\ ^1\Sigma_g^+$ (4) permet d'atteindre celle de l'état supérieur.

Nous avons utilisé les formules données par Schapp (5) pour un état $^3\Sigma$:

$$F_1(N) = B_v N(N+1) + (2N+3) B_v - \lambda - \sqrt{(2N+3)^2 B_v^2 + \lambda^2 - 2\lambda B_v} + \gamma(N+1),$$
$$F_2(N) = B_v N(N+1),$$
$$F_3(N) = B_v N(N+1) - (2N-1) B_v - \lambda + \sqrt{(2N-1)^2 B_v^2 + \lambda^2 - 2\lambda B_v} - \gamma N,$$

auxquelles nous avons retranché le terme $D_v N^2 (N+1)^2$ pour tenir compte de la distorsion centrifuge.

Les constantes de l'état $a\ ^3\Sigma_u^-$ (B'_v, D'_v, λ et γ) ont été déterminées à partir des relations de combinaisons entre les raies $^S R(N) = F'_3(N+2) - F''(N)$, $Q(N) = F'_2(N) - F''(N)$ et $^O P(N) = F'_1(N-2) - F''(N)$:

(1) $$\left| ^S R(N-1) - Q(N+1) \right| - \left| Q(N-1) - {}^O P(N+1) \right| = -2\lambda - \gamma \simeq -2\lambda;$$

(2) $$Q(N+1) - Q(N-1) = \Delta_2 F'_2(N) - \Delta_2 F''(N),$$

avec

(2 *bis*) $$\Delta_2 F'_2(N) = 4 B'_v \left(N + \frac{1}{2}\right) - 8 D'_v \left(N + \frac{1}{2}\right)^3$$

et

(3-1) $$^S R(N-1) - Q(N+1) = \Delta_2 F''(N) + \delta_{32}(N+1),$$

avec

(3-1 *bis*) $$\delta_{32}(N) = F'_3(N) - F'_2(N);$$

(3-2) $$Q(N-1) - {}^O P(N+1) = \Delta_2 F''(N) - \delta_{12}(N-1),$$

avec

(3-2 *bis*) $$\delta_{12}(N) = F'_1(N) - F'_2(N).$$

La détermination de λ découle immédiatement de (1), celle de B_v et D_v a été obtenue par le procédé graphique à partir de (2) et (2 *bis*). Enfin, la constante γ a été calculée de deux manières différentes [à partir de δ_{32} (3-1 et 3-1 *bis*) et δ_{12} (3-2 et 3-2 *bis*) et des constantes λ et B_v obtenues précédemment] qui ont conduit à deux valeurs identiques. L'ensemble des valeurs des constantes a été regroupé dans le tableau II.

TABLEAU II

Constantes déduites des analyses

État supérieur....................	Origine : 28 240,2 cm^{-1} $B'_v = 0,2565$ $D'_v = 2,75.10^{-7}$ $\lambda = 3,20$ $\gamma = -1,5.10^{-3}$
État inférieur.....................	Valeurs des constantes rotationnelles utilisées dans nos calculs (6) : $B''_v = 0,30140$ $D''_v = 1,86.10^{-7}$

L'analyse des autres bandes du système devrait nous permettre d'obtenir rapidement une connaissance approfondie de l'état $a\,^3\Sigma_u^-$. Cette connaissance devrait se révéler très importante dans la résolution de différents problèmes liés notamment à l'étude des autres systèmes du radical P_2 que nous avons observés.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

(1) S. MROZOWSKI et C. SANTARAM, *J. Opt. Soc. Amer.*, 57, n° 4, 1967, p. 522-530.
(2) J. BRION, J. MALICET et H. GUENEBAUT, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 471.
(3) Nombreuses références : voir *Tables internationales de constantes sélectionnées* (tome 17 : *Données spectroscopiques relatives aux molécules diatomiques*), Pergamon Press, 1970, p. 301-304.
(4) A. E. DOUGLAS et K. SURYANARAYANA RAO, *Can. J. Phys.*, 36, 1958, p. 565-570.
(5) R. SCHLAPP, *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 341.
(6) F. CREUTZBERG, *Can. J. Phys.*, 44, 1966, p. 1583-1592.

Laboratoire de Chimie physique,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
U. E. R. Sciences,
B. P. n° 347,
51062 *Reims-Cedex.*

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Restauration des propriétés mécaniques du niobium fortement écroui.* Note (*) de MM. **Bernard Houssin**, **Jean-François Friès**, **Georges Cizeron** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons montré précédemment ([1]) que la ségrégation des impuretés interstitielles (O, C, N) sur les dislocations dans le niobium pur fortement écroui est responsable d'une baisse de la résistivité électrique au cours de vieillissements dans le domaine de températures de 80 à 350°C. Aux températures supérieures (350 à 550°C) apparaît une remontée de la résistivité électrique attribuable à une remise en solution des atomes interstitiels concomitante d'un réarrangement du réseau de dislocations. Aux températures encore plus élevées (550-700°C) est observée une nouvelle baisse de la résistivité due à la recristallisation du métal. Des études antérieures cependant [([2]), ([7])] situent la température de recristallisation du niobium entre 0,47 et 0,56 T_f (1 000-1 250°C), cette différence provenant sans doute de la faible pureté du métal utilisé. Les résultats relatifs à un métal de haute pureté et à l'influence des impuretés sur la température de recristallisation sont encore peu nombreux [([8]), ([9])].

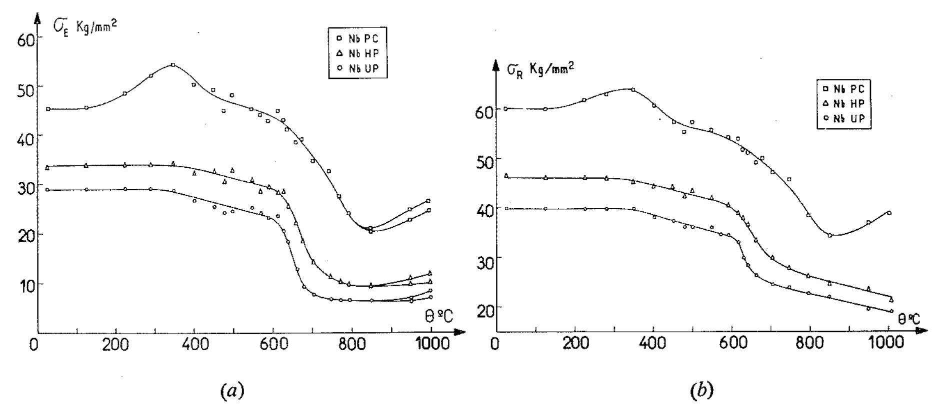


Fig. 1. — Variation des propriétés mécaniques σ_E, σ_R en fonction de la température de recuit isochrone (30 mn) pour les trois nuances de niobium.

Nous avons donc étudié la restauration des propriétés mécaniques lors de recuits isochrones de trois nuances de niobium écroui par laminage unidirectionnel de 90 % à 20°C. L'analyse de ces trois nuances est la suivante :

Nuance	O	C	N	Impuretés substitutionnelles
Nb PC	390	50	57	940
Nb HP	175	30	20	160
Nb UP	45	25	4	110

Les propriétés mécaniques vraies ont été mesurées à la température ambiante sur une machine de traction « Instron » ($\dot{\varepsilon} = 1{,}1.10^{-3}\ s^{-1}$) sur des microéprouvettes plates (0,3 × 2 × 15 mm) découpées parallèlement à la direction de laminage.

La figure 1 montre les variations de la limite élastique σ_E et de la contrainte de rupture σ_R d'échantillons recuits 30 mn à des températures allant de 20 à 1 000°C et la figure 2 donne les valeurs de l'allongement réparti maximal ε_M et de l'allongement à la rupture ε_R pour les mêmes essais, en fonction de la température de recuit. Chaque point de ces courbes est la moyenne arithmétique de trois essais.

En dessous de 350°C, les propriétés mécaniques ne varient sensiblement pas, sauf pour le niobium PC le moins pur. Pour celui-ci, on note, de 200 à 350°C, une légère augmentation de σ_E et de σ_R due à la formation d'atmosphères de Cottrell ([10]), sans qu'apparaisse sur les courbes de traction un décrochement. Entre 350 et 830°C, σ_E et σ_R diminuent avec la température croissante, cependant que la ductilité augmente continûment.

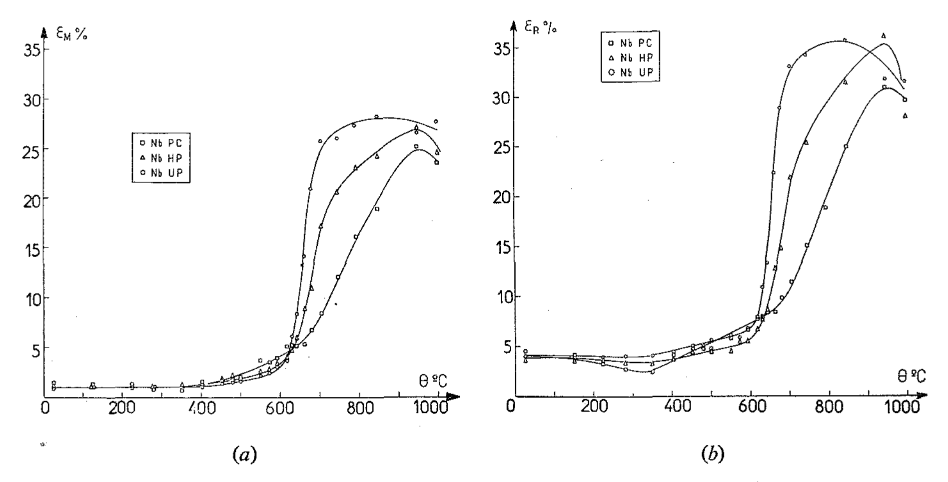


Fig. 2. — Variation de l'allongement vrai réparti ε_M et de l'allongement vrai à la rupture ε_R en fonction de la température de recuit isochrone (30 mn).

De la figure 2 on peut déduire que l'évolution structurale se développe en deux stades :

— le premier, de 350 à 610°C, concerne la restauration du métal au cours de laquelle il y a élimination notable des contraintes internes, comme le montre la diminution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction X. Cette restauration, très marquée, est liée à l'énergie élevée de faute d'empilement ([12]);

— le second, de 610 à 900°C, concerne la recristallisation qui s'accompagne d'une chute sensible de σ_E et σ_R, ainsi que d'une brusque croissance de ε_M et ε_R.

Si la température de mi-recristallisation est définie comme étant la température à laquelle la variation des propriétés mécaniques est maximale, les effets liés respectivement à la restauration et à la recristallisation peuvent être aisément distingués ([11]). La température T_R moyenne, déduite des résultats des mesures des caractéristiques σ_E, σ_R, ε_M et ε_R conduit aux valeurs suivantes :

T_R (°C)	Nuance
781	Nb PC
680	Nb HP
657	Nb UP

La température la plus basse, relative au niobium le plus pur, est égale à 0,34 T_f et se trouve donc nettement inférieure à celle observée par Thompson et coll. ([8]) pour un niobium comparable et des recuits de durée similaire.

D'autre part, les figures 1 *a* et 1 *b* montrent que les niobiums « HP » et « UP » révèlent une variation de σ_E différente de celle de σ_R aux températures supérieures à 750°C. Ce comportement traduit le fait que σ_E est très sensible à l'ancrage des dislocations, tandis que σ_R est essentiellement affecté par ce qui perturbe le mouvement des dislocations mobiles créées durant la consolidation. Au-dessus de 750°C, la densité initiale des dislocations résiduelles affecte peu σ_E tandis que σ_R varie principalement en fonction de la densité des dislocations préexistantes. Lorsque la température de recuit croît, cette densité initiale diminue, les interactions avec les dislocations mobiles « fraîches », c'est-à-dire créées au cours de la déformation plastique sont moins nombreuses, ce qui gêne moins leur déplacement.

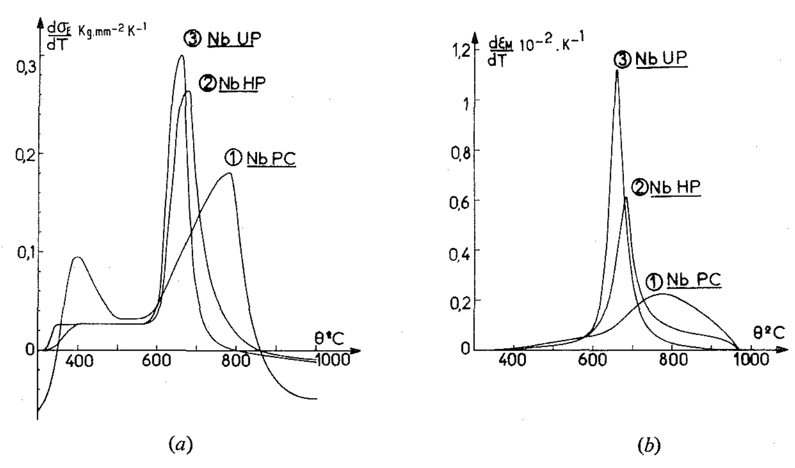


Fig. 3. — Détermination des températures de mi-recristallisation par le tracé des courbes dérivées $d\sigma_\varepsilon/dT$ en fonction de la température de recuit.

Enfin, il est important de noter qu'un décrochement à la limite élastique apparaît après recuit au-delà de 830°C, d'autant plus notable que la température de recuit est élevée (*fig.* 1 *a*). Des mesures de frottement interne ont montré que la concentration de l'oxygène en solution solide diminuait alors de façon appréciable. Ceci témoigne de la ségrégation de l'oxygène sur les dislocations ou plus vraisemblablement aux joints de grains. Il ne faut pas cependant exclure que d'autres phénomènes puissent être responsables du décrochement observé à la limite élastique à 20°C, tels que :

– un phénomène de vieillissement parasite au cours du refroidissement depuis la température de recuit jusqu'à 20°C;

– la formation de zones ordonnées ou de pré-précipités;

– un ancrage partiel des dislocations à température élevée par certains éléments substitutionnels.

(*) Séance du 12 novembre 1973.

([1]) B. Houssin, J. F. Friès, G. Cizeron et P. Lacombe, *J. Less Common Met.*, 32, 1973, p. 134.
([2]) J. P. Page, Report Oak Ridge Nat. Labor., ORNL, 2.372, 1957.
([3]) R. T. Begley, WADC-TR 57-344, Part II, ASTIA, document n° 210.258, 1959.
([4]) E. M. Savitskii, V. V. Barov et K. N. Ivanova, *Doklady Akad. Nauk, SSSR*, 126 (4), 1959, p. 771 [traduit dans *Amer. Inst. Phys. Soviet Physics, Doklady*, 4 (3), 1959, p. 670].
([5]) M. A. Adams, A. C. Roberts et R. E. Smallman, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 328.
([6]) I. Kvernes, *Z. Metallkunde*, 54, 1963, p. 449.
([7]) Y. E. E. Zachinchuk, *Fiz. metal. metallowed*, 22, 1966, p. 306.
([8]) S. J. Thompson et P. E. Flewitt, *J. Less Common Met.*, 21, 1970, p. 456.
([9]) J. F. Friès, *Thèse Doctorat ès sciences*, Orsay, 1972.
([10]) A. H. Cottrell et B. A. Bilby, *Proc. Phys. Soc.*, 62 A, 1949, p. 49.
([11]) P. R. Mould et P. Cotterill, *J. Mater. Sc.*, 2, 1967, p. 241.
([12]) J. F. Friès, B. Houssin, G. Cizeron et P. Lacombe, *J. Less Common Metals*, 33, 1973, p. 117 (Communication au *Colloque sur les éléments interstitiels*, Saint-Pierre de Chartreuse, 29-30 octobre 1970).

Université de Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
Laboratoires de Métallurgie Physique,
Laboratoire associé au C. N. R. S., n° 177,
Bâtiment de Chimie 410-415,
91405 *Orsay.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sélectivité de la fixation d'ions monovalents sur un polyphosphate.* Note (*) de MM. **Pierre Spegt** et **Gilbert Weill**, présentée par M. Georges Champetier.

L'assimilation des molécules de polyélectrolyte à une distribution linéaire de charge a permis la compréhension de la plupart des propriétés thermodynamiques de leurs solutions ([1]). Elle ne peut cependant à elle seule expliquer l'origine de la spécificité des interactions entre le polyélectrolyte et divers ions de même valence qui suppose une connaissance plus détaillée de la position relative des groupes chargés portés par le polymère et des contre-ions.

Dans un travail récent ([2]) nous avons étudié la fixation sur sites d'ions Co^{++} sur un polyphosphate de tétraméthylammonium (PP-TMA), en mesurant le déplacement chimique des protons de l'eau en fonction de la concentration en ions Co^{++} ajoutés. Nous avons pu ainsi montrer que la fixation de l'ion paramagnétique était accompagnée de la perte totale de sa sphère d'hydratation, soit 6 molécules d'eau. Nous avons observé parallèlement le déplacement chimique de pseudo-contact des protons de l'ion TMA^+ résultant de l'anisotropie du tenseur gyromagnétique électronique des ions Co^{++} fixés : l'interaction dipolaire entre spin électronique et spin nucléaire n'est pas moyennée à zéro par le mouvement et le déplacement chimique résiduel $\Delta\nu$, fonction de la position relative de l'ion TMA^+ et du cobalt fixé, est proportionnel à $\langle (3\cos^2\theta - 1)/r^3 \rangle$, θ désignant l'angle entre l'axe de symétrie du tenseur gyromagnétique et $\vec{r}$, distance proton-ion paramagnétique. Le déplacement chimique observé résulte d'une moyenne sur toutes les positions possibles de l'ion TMA^+ et reflète par conséquent sa distribution autour d'un polyion.

Cette possibilité qu'offre le déplacement chimique de pseudo-contact pour déterminer de façon relative la distance des ions TMA^+ par rapport au polyion peut constituer un moyen d'étude de la sélectivité de fixation des autres ions alcalins. On sait en effet que l'ion TMA^+ est, parmi les ions monovalents, celui qui se fixe le moins fortement sur un polyphosphate et qu'il est donc aisément déplacé par les autres ions tels que Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ et Cs^+. Si l'on dispose donc d'un polyélectrolyte sous forme de sel de TMA, l'addition de quelques ions Co^{++} qui vont se fixer sur sites crée le long de la chaîne du polyélectrolyte quelques centres anisotropes dont l'effet permet de sonder la distribution des ions TMA^+ autour du polyion. Une addition ultérieure d'ions monovalents M^+ entraîne, sans changement du nombre d'ions Co^{++} fixés, un remplacement partiel des ions TMA^+ voisins du polyélectrolyte qui se traduit par une variation du déplacement chimique de leurs protons. Pour une concentration donnée en ions Co^{++}, les diverses variations de déplacement chimique obtenues en changeant la nature de l'ion M^+ peuvent être classées et la séquence obtenue reflètera la sélectivité de la fixation c'est-à-dire l'affinité plus ou moins grande de l'ion M^+ par rapport à l'ion TMA^+. De plus, en faisant varier la concentration en ions Co^{++} fixés sur le polyphosphate, donc en modifiant la densité linéaire de charge du polyion, on peut espérer mettre en évidence un changement de la séquence.

Nous avons utilisé, pour mesurer les déplacements chimiques des protons du TMA, un spectromètre HA 100 dont le champ était asservi par le signal de résonance du benzène placé dans un capillaire. Ce même signal, corrigé des effets dus à la susceptibilité magnétique de la solution, nous a servi de référence ([3]). L'emploi d'un synthétiseur de fréquence pour situer de façon précise les signaux de résonance nous a permis une précision d'environ 0,5 Hz sur la mesure du déplacement chimique.

Pour constituer le polyion de départ nous avons préparé deux polyphosphates, l'un de TMA, l'autre de cobalt de même concentration en polyphosphate (0,051 M). Leur

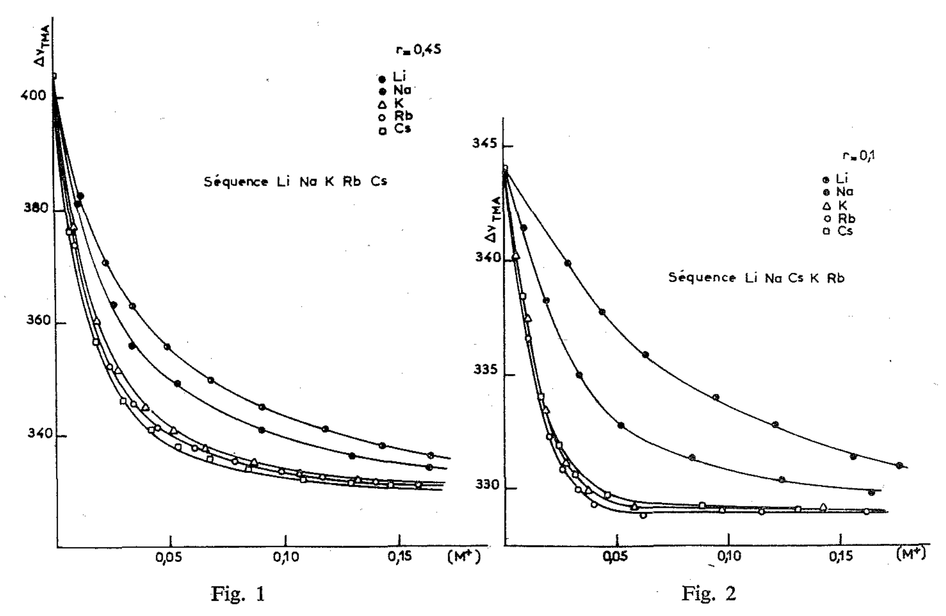


Fig. 1 Fig. 2

Variation de l'écart en fréquence du signal du TMA en fonction de la concentration molaire en ions M^+.

Fig. 1 : $r = 0,45$; Fig. 2 : $r = 0,10$.

mélange, dans des proportions variables, fournit un polyion dont le rapport r de sites occupés par les ions Co^{++} au nombre total de sites est parfaitement connu. Il est à noter que d'une part r ne doit pas excéder la valeur 0,5 que nous avons montré ([2]) être la fraction maximale d'ions Co^{++} fixés sur sites et que d'autre part un rapport r inférieur à 0,1 entraîne, du fait du petit nombre d'ions Co^{++}, des déplacements chimiques de pseudo-contact sur le TMA trop faibles pour une étude précise de la sélectivité. Nous avons utilisé, dans nos expériences, les valeurs $r = 0,45$, 0,20 et 0,10. Les figures 1 et 2 illustrent les résultats obtenus pour les deux valeurs extrêmes de r; les séquences de sélectivité, données dans l'ordre d'affinité croissante, sont les suivantes :

$r = 0,45$	Li	Na	K	Rb	Cs
$r = 0,20$	Li	Na	{ K / Cs }	{ Cs / K }	Rb
$r = 0,10$	Li	Na	Cs	K	Rb

les courbes relatives à K et Cs ne différant pas, aux erreurs expérimentales près, pour $r = 0,20$.

En l'absence d'ions Co^{++} ($r = 0$) il est d'autre part bien établi [(4), (5)] que la séquence est :

$r = 0$ .... Cs Rb K Na Li

c'est-à-dire entièrement inversée par rapport à celle que nous avons mise en évidence pour $r = 0{,}45$.

Ces inversions de séquence, évidemment liées à la présence des ions Co^{++} fixés sur le polyion, s'expliquent, tout au moins qualitativement, dans le cadre de théories purement électrostatiques [(5), (6)]. La séquence de sélectivité ne dépend, selon ces théories, que du champ exercé par les sites chargés du polyion. Lorsque ce champ est fort les cations fixés sont déshydratés et la séquence d'affinité croissante suit l'ordre décroissant des rayons r^+ des cations *déshydratés* (tableau I). Pour un champ faible par contre, les cations conservent leur sphère d'hydratation et la séquence d'affinité croissante suit l'ordre décroissant des rayons r_h^+ des cations *hydratés* (tableau I).

TABLEAU I

Rayons ioniques des ions alcalins non hydratés (r^+) et hydratés (r_h^+) d'après Nightingale (7)

Ions..........	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
r^+ (Å)..................	0,60	0,95	1,33	1,48	1,69
r_h^+ (Å)..................	3,82	3,58	3,31	3,29	3,29

Eisenman (6) a montré en particulier qu'en fonction de l'intensité du champ anionique on peut mettre en évidence 11 séquences d'affinité qui figurent dans le tableau II.

TABLEAU II

Succession des séquences d'affinité en fonction du champ anionique d'après Eisenman (6)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Affinité croissante ↓	Li	Li	Li	Li	Li	Li	Cs	Cs	Cs	Cs	Cs
	Na	Na	Na	Na	Cs	Cs	Li	Li	Rb	Rb	Rb
	K	K	Cs	Cs	Na	Rb	Rb	Rb	Li	K	K
	Rb	Cs	K	Rb	Rb	Na	Na	K	K	Li	Na
	Cs	Rb	Rb	K	K	K	K	Na	Na	Na	Li

⟶ Champ anionique croissant

Qualitativement nos résultats sont donc en accord avec les prédictions théoriques. En l'absence d'ions Co^{++} fixés sur le polyion, ce dernier possède sa charge maximale donc un fort champ anionique et l'on obtient la séquence 11. Lorsque la chaîne du polyélectrolyte est par contre neutralisée au maximum par les ions Co^{++} ($r = 0{,}45$), le champ anionique est plus faible et la séquence 1 est mise en évidence. Cependant, lorsque r passe de 0,45 à 0,1, on n'observe que deux changements de séquence (séquence 1 à séquence 3). Il est surprenant de constater que le changement majeur de la sélectivité survient à la suite d'une diminution initiale de la charge totale voisine de 10 %. On sait toutefois que des polyélectrolytes de charge linéaire très voisine (polyphosphate et acide polystyrène sulfonique par exemple) peuvent avoir des séquences de sélectivité très différentes (5).

Nos résultats suggèrent que le mode de fixation et en particulier le taux d'hydratation des ions alcalins fixés peut considérablement varier, le diamètre d'un ion hydraté représentant plusieurs fois la distance entre groupes chargés. Ce sont donc des techniques sensibles aux variations des taux d'hydratation, telle que la densitométrie ou l'absorption ultrasonore ([8]) qui permettront d'explorer le domaine $r < 0{,}1$. A la lumière des résultats préliminaires déjà acquis il semble néanmoins qu'une très faible quantité d'ions divalents fixés sur un polyélectrolyte puisse changer complètement la sélectivité de ce dernier vis-à-vis des cations alcalins. Ce résultat peut être d'une grande importance dans l'étude de la sélectivité des polyélectrolytes d'origine biologique.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

([1]) F. OOSAWA, *Polyelectrolytes*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1971.

([2]) P. SPEGT et G. WEILL, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 587.

([3]) Contrairement au processus expérimental utilisé dans notre étude précédente [référence ([2])], il n'est pas ici possible d'utiliser une référence interne du type DSS (2.2-diméthyl-2-silapentane-5-sulfonate de sodium) étant donné que les ions Na^+ de la référence participeraient à la compétition.

([4]) U. P. STRAUSS et P. D. ROSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5295.

([5]) R. W. ARMSTRONG et U. P. STRAUSS, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Interscience Publishers, 10, 1969, p. 781.

([6]) G. EISENMAN, *Symposium on Membrane Transport and Metabolism*, Academic Press, Inc., New York, 1961, p. 163.

([7]) F. R. NIGHTINGALE Jr, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 1381.

([8]) C. TONDRE et R. ZANA, *J. Phys. Chem.*, 75, 1971, p. 3367.

Centre National
de la Recherche Scientifique,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,*
67000 *Strasbourg.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Complexes métalliques de la thiourée ou de l'ion thiocyanate en milieu diméthylsulfone fondue.* Note (*) de MM. **Jean Hennion, Jacques Nicole** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Gaston Charlot.

Les complexes formés entre les ions métalliques (Cu^+, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}) et la thiourée ou l'ion thiocyanate sont étudiés par spectrophotométrie ultraviolet-visible et méthodes électrochimiques, à la température de 130°C, dans la diméthylsulfone fondue en présence de perchlorate de sodium de façon à maintenir la force ionique constante. Les valeurs des constantes de stabilité montrent que les complexes obtenus sont en général plus stables que leurs homologues en solution aqueuse.

La diméthylsulfone fondue constitue un milieu intéressant pour l'étude des réactions chimiques et plus particulièrement des réactions de complexation du fait qu'elle possède un faible pouvoir de solvatation et que les composés ioniques y sont dissociés. Ces propriétés ont été mises à profit pour quelques études spectrophotométriques et électrochimiques dans le domaine de la complexation [(1) à (5)] et de l'oxydoréduction (6).

La formation de complexes entre la thiourée ou l'ion thiocyanate (KSCN) et les ions métalliques (Cu^+, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}) est suivie par spectrophotométrie et par méthodes électrochimiques à la température de 130°C et à force ionique constante ($NaClO_4$, 2 moles/l).

Les méthodes de calcul des constantes de stabilité, à partir des données spectrophotométriques, sont identiques à celles utilisées en milieu thiocyanate de potassium fondu (7). La potentiométrie et la conductimétrie ne fournissent qu'une détermination qualitative des complexes, les constantes de stabilité étant obtenues à partir du déplacement des courbes intensité-potentiel en présence d'un excès d'agent complexant ($\Delta E_{1/2}$ en fonction de log [complexant]).

La diméthylsulfone ne présente aucune absorption caractéristique dans le domaine de longueur d'onde 240-400 nm; son domaine d'électroactivité s'étend de +0,05 à −2,30 V à une électrode à gouttes de mercure et de +0,30 à −2,30 V à une électrode de platine tournante.

La thiourée présente un maximum d'absorption à 248 nm, n'est pas électroactive mais provoque la précipitation de HgS en présence de l'électrode à gouttes de mercure. L'ion SCN^- n'absorbe pas dans la zone 240-400 nm mais est électroréductible (−1,30 V à une électrode de platine, −1,55 V à une électrode à gouttes de mercure).

Nous avons étudié les complexes de la thiourée (TU) avec les ions Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} et Fe^{2+}.

Toutes les techniques utilisées indiquent l'existence d'un seul complexe dans chacun des cas considérés : $Cu(TU)_4^{2+}$, $Ni(TU)_2^{2+}$, $Co(TU)_2^{2+}$ et $Fe(TU)_2^{2+}$.

Dans le cas de l'ion thiocyanate, le cuivre a le degré d'oxydation +1 par suite de réactions secondaires entre Cu^{2+} et SCN^- (7). Les complexes obtenus sont : $Cu(SCN)_4^{3-}$; $Ni(SCN)_4^{2-}$; $Co(SCN)_4^{2-}$; $Fe(SCN)_6^{4-}$.

La conductimétrie montre de plus la présence de deux complexes $NiSCN^+$ et $CoSCN^+$ qui ne sont pas détectés par les autres techniques et qui n'interfèrent pas dans les méthodes de calcul.

Le tableau suivant donne les complexes formés et leurs constantes de stabilité obtenues par spectrophotométrie et électrochimie.

TABLEAU

Cation	Complexes	log K_{1n} Spectrophotométrie	log K_{1n} Électrochimie
Cu^{2+}	$Cu(TU)_4^{2+}$	11,38 ± 0,04	10,10 ± 0,08 (Pt)
Cu^{+}	$Cu(SCN)_4^{3-}$	6,80 ± 0,02	5,02 ± 0,05 (Hg)
Ni^{2+}	$Ni(TU)_2^{2+}$	6,15 ± 0,1	5,85 ± 0,15 (Pt)
	$Ni(SCN)_4^{2-}$	8,59 ± 0,04	5,95 ± 0,2 (Hg)
	$Ni(SCN)^{+}$	Non mis en évidence	Conductimétrie
Fe^{2+}	$Fe(TU)_2^{2+}$	5,88 ± 0,03	5,5 ± 0,15 (Pt)
	$Fe(SCN)_6^{4-}$	12,3 ± 0,2	Non déterminé
Co^{2+}	$Co(TU)_2^{2+}$	6,94 ± 0,04	5,98 ± 0,03 (Pt)
	$Co(SCN)_4^{2-}$	7,94 ± 0,03	5,7 ± 0,15 (Hg)
	$Co(SCN)^{+}$	Non mis en évidence	Conductimétrie

Il ressort de ces résultats que :

— les espèces formées se retrouvent en solution aqueuse mais sont plus stables sauf $Cu(TU)_4^{2+}$ et $Cu(SCN)_4^{3-}$;

— les constantes de stabilité sont différentes selon la technique utilisée, toujours plus élevées en spectrophotométrie qu'en électrochimie;

— l'écart entre les valeurs est plus grand quand l'électrode à gouttes de mercure est utilisée;

— les spectres des complexes thiocyanate dans la diméthylsulfone fondue sont identiques à ceux des espèces formées en milieu thiocyanate de potassium fondu, compte tenu de la différence de température de travail (7).

(*) Séance du 5 décembre 1973.

(1) C. H. Liu, J. C. Hasson et L. Newman, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 1868.
(2) C. H. Liu, J. C. Hasson et G. P. Smith, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 2244.
(3) T. R. Griffiths, *Chem. Commun.*, 23, 1967, p. 1222.
(4) T. R. Griffiths et R. V. Scarrow, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1965, p. 2567.
(5) G. Auerbach et D. K. Guire, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 2659.
(6) B. Bry et B. Tremillon, *J. Electroanal. Chem.*, 30, 1971, p. 457.
(7) J. Hennion, J. Nicole et G. Tridot, *Analusis*, 1, 1972, p. 48.

Laboratoire de Chimie analytique,
École Nationale Supérieure de Chimie de Lille
B. P. n° 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Caractéristiques structurales de neuf nouveaux composés ternaires* MM'As (M = Ru, Rh, Pd; M' = *élément de transition* 3 *d*). Note (*) de M. **Bernard Deyris**, Mme **Janine Roy-Montreuil**, M. **Alain Rouault**, Mme **Anna Krumbügel-Nylund**, MM. **Jean-Pierre Sénateur**, **Robert Fruchart** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

La structure de neuf nouveaux composés ternaires MM'As appartenant aux types structuraux Fe_2P, Co_2P, Cr_2P et Fe_2As a été précisée.

Au cours de ces dernières années, nous avons entrepris l'étude systématique des phosphures et des arséniures ternaires MM'P et MM'As en vue d'analyser les différents facteurs qui sont à l'origine :

— d'une part, des nombreux changements structuraux observés dans ces phases;

— d'autre part, de l'ordonnancement des atomes métalliques dans deux sites caractérisés l'un par un entourage de 4 atomes d'arsenic (ou de phosphore) disposés en tétraèdre, l'autre par un entourage de 5 atomes d'arsenic (ou de phosphore) disposés en pyramide à base carrée [(1), (2), (3)].

Rundqvist et Tansuriwong (4) ont précédemment déterminé les structures de plusieurs phosphures et arséniures ternaires où interviennent un élément de transition 4 *d* ou 5 *d* situé en début de série (M = Nb, Ta) et un métal M' pris parmi les éléments de transition 3 *d* de la série du fer (Fe, Co, Ni). Nous avons étudié la structure des composés MM'As formés d'éléments de transition 4 *d* de fin de série M = Ru, Rh, Pd et d'un élément 3 *d*.

PRÉPARATION. — La préparation des arséniures mixtes se fait par diffusion à l'état solide à partir du mélange des éléments pulvérulents placé dans une ampoule de silice scellée sous vide primaire et porté progressivement à des températures comprises entre 700 et 850°C. Les produits obtenus sont broyés et homogénéisés par recuit à des températures ne dépassant pas 900°C. Cette opération doit être répétée plusieurs fois.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Neuf nouveaux composés obtenus à l'état pur ont été caractérisés cristallographiquement :

a. Phases orthorhombiques de type « Co_2P » :

RhTiAs :	$a = 6{,}334$ Å,	$b = 3{,}816_5$ Å,	$c = 7{,}388$ Å;
RhVAs :	$a = 6{,}138$ Å,	$b = 3{,}870$ Å,	$c = 7{,}259$ Å.

b. Phases hexagonales de type « Fe_2P » :

RuMnAs :	$a = 6{,}515_5$ Å,	$c = 3{,}614$ Å;
RhCrAs :	$a = 6{,}384$ Å,	$c = 3{,}718$ Å;
RhFeAs :	$a = 6{,}323$ Å,	$c = 3{,}618$ Å;
PdTiAs :	$a = 6{,}553$ Å,	$c = 3{,}719$ Å;
PdCrAs :	$a = 6{,}510$ Å,	$c = 3{,}585$ Å.

c. Phase dérivant de « Fe_2P » par déformation orthorhombique :

RuCrAs : $a = 6{,}537$ Å, $b = 11{,}049$ Å, $c = 7{,}087$ Å.

L'étude cristallographique actuellement en cours de la structure de Cr_2P nous a amenés à doubler le paramètre c ($a = 6{,}332$ Å, $b = 10{,}339$ Å, $c = 6{,}598$ Å) ([2]). La phase RuCrAs possède vraisemblablement la même structure. Son étude facilitera celle de Cr_2P.

d. Phase quadratique de type « Cu_2Sb » :

RhNiAs : $a = 3{,}565$ Å, $c = 6{,}161$ Å.

Le tableau indique pour chaque phase étudiée sa structure et le « volume élémentaire » (en Å^3) rapporté au groupement MM'As.

TABLEAU

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Ru.........	*x*	*x*	Hd 42,65	H 43,74	*x*	*x*	*x*
Rh.........	O 44,64	O 43,11	H 43,74	*x*	H 41,76	*x*	Q 39,15
Pd..........	H 46,10	*x*	H 43,86	*x*	*x*	*x*	*x*

O : orthorhombique; H : hexagonal; Hd : hexagonal déformé; *x* : phases en cours d'étude ou instables.

Certaines phases MM'As n'existent pas. Par exemple, l'étude du système Mn-Rh-As a montré que pour la composition 1 : 1 : 1 apparaissait un mélange de phases.

Comme pour toutes les phases MM'X, une question d'ordre des éléments M et M' sur les deux sites métalliques peut se poser.

Discussions. — L'étude de l'ordre entre les éléments M et M' dans les phases MM'X (X = P, As, Sb, Si, Ge, Sn, Al) a révélé l'influence de plusieurs facteurs :

– soit dimensionnel : différence des rayons atomiques de M et M';

– soit électroniques : différence du nombre d'électrons *d* entre les deux métaux [([2]), ([3]), ([5])] ou transfert d'électrons *s* dans le cas du nickel ([8]).

a. L'atome le plus volumineux va dans le site le plus grand, c'est-à-dire le site pyramidal (5 voisins X). C'est le cas de NbFeP ([6]) et TiNiSi ([7]) où l'ordre est total, Nb et Ti allant en site pyramidal.

b. L'élément le plus électropositif a tendance à réaliser une liaison plus polaire et de ce fait va dans le site à 5 voisins X. Or, l'électropositivité augmente quand le nombre d'électrons *d* diminue. Ainsi s'explique la présence du chrome en site pyramidal dans FeCrP et FeCrAs bien que les rayons du fer et du chrome soient très voisins.

Ces considérations permettent d'interpréter les caractères de RhFeAs. Le rhodium dont le rayon est plus important que celui du fer, devrait aller en site pyramidal, mais il a plus d'électrons *d* que le fer, il est moins électropositif et de ce fait devrait aller en site tétraédrique. Il y a compétition entre les deux facteurs d'ordre. La spectrométrie Mössbauer indique la présence du fer dans l'un et l'autre site, l'ordre ne s'établit pas.

CONCLUSION. — Nous avons vérifié que l'introduction d'éléments de la deuxième série de transition dans les composés MM'As, conduisait aux mêmes types de structures que celles déjà observées pour des composés de même formule ne contenant que des éléments de la première série de transition.

La différence importante entre les facteurs de diffusion des rayons X des métaux de transition 3 *d* et 4 *d* nous permettra de préciser l'occupation des différents sites cristallographiques.

Ce travail a été effectué avec l'aide de la D. R. M. E.

(*) Séance du 26 novembre 1973.

(1) ROGER, *Thèse Université de Paris*, Orsay, 1970.
(2) J. ROY-MONTREUIL, B. DEYRIS, A. MICHEL, A. ROUAULT, L'HÉRITIER, A. NYLUND, J. P. SÉNATEUR. et R. FRUCHART, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 813-826.
(3) A. NYLUND, ROGER, J. P. SÉNATEUR et R. FRUCHART, *J. Solid State Chem.*, 4, 1972, p. 115-122.
(4) RUNDQVIST et TANSURIWONG, *Acta Chem. Scand.*, 21, n° 3, 1967, p. 813-814.
(5) J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.*, n° 4, 1973, p. 428.
(6) WÄPPLING, HÄGGSTROM, RUNDQVIST et KARLSSON, *J. Solid State Chem.*, 3, 1971, p. 276.
(7) C. B. SHOEMAKER et D. P. SHOEMAKER, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 900.
(8) J. P. SÉNATEUR, A. ROUAULT, P. L'HÉRITIER, Mme A. KRUMBÜGEL-NYLUND, R. FRUCHART, D. FRUCHART, P. CONVERT et E. ROUDANT, *Mat. Res. Bull.*, 8, 1973, p. 229-238.

Laboratoire de Chimie minérale,
Bât. 420,
Faculté des Sciences,
Université de Paris XI,
91400 *Orsay*

et

Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, *rue Georges-Urbain,*
94400 *Vitry-sur-Seine.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Existence de deux nouvelles phases oxygénées du fer et du lutétium :* $LuFe_2O_4$ et $Lu_2Fe_3O_7$. *Extension possible à quelques autres terres rares.* Note (*) de Mlle **Nicole Tannières, MM. Omer Évrard** et **Jacques Aubry,** présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des réactions du protoxyde de fer avec Lu_2O_3 et l'exploration du diagramme Fe-Lu-O à 1 000°C ont abouti à la mise en évidence et la préparation de deux nouveaux composés oxygénés du fer et du lutétium : $LuFe_2O_4$ et $Lu_2Fe_3O_7$. Le fer s'y trouve aux degrés d'oxydation (II) et (III). Des composés isomorphes de ces phases ont été préparés pour d'autres terres rares : en particulier $YbFe_2O_4$, $TmFe_2O_4$, $ErFe_2O_4$, $HoFe_2O_4$, YFe_2O_4 et $Yb_2Fe_3O_7$.

Dans la littérature, quelques essais infructueux de préparation de composés oxygénés de fer (II) et de terres rares, du type $FeLn_2O_4$, sont signalés en particulier pour le lanthane ([1]) et l'europium ([2]). Dans une étude plus générale sur les réactions du protoxyde de fer avec les oxydes de métaux trivalents à 1 000°C, N. Tannières ([3]) a observé différents types de réaction. Avec les oxydes de lanthanide en particulier, les observations sont les suivantes :

— soit dismutation du protoxyde en fer et ferrite type perovskite $LnFeO_3$ (Y, La, ..., Er);

— soit dismutation du protoxyde en fer et une phase de type nouveau (Tm);

— soit formation de cette phase de type nouveau en présence des oxydes en excès (Yb, Lu).

Ces deux derniers types de réaction impliquent que cette phase de type nouveau contient à la fois Fe (II) et Fe (III). L'exploration du diagramme Fe-Lu-O à 1 000°C a donc été entreprise. Elle a permis de situer cette phase au composé $LuFe_2O_4$. En outre, nous avons mis en évidence un second composé à la composition $Lu_2Fe_3O_7$ (*fig.*).

Les méthodes de préparation de chacun de ces composés sont décrites ci-dessous.

a. $LuFe_2O_4$:

— Réduction pendant 24 h à 900°C d'un mélange Lu_2O_3-2 Fe_2O_3 dans une atmosphère oxydoréductrice H_2-H_2O à 23 % d'hydrogène.

— Recuit pendant 24 h à 900°C d'un mélange Lu_2O_3-5/3 Fe_2O_3-2/3 Fe sous vide de 10^{-6} Torr.

$LuFe_2O_4$ est un produit noir, ferrimagnétique, avec une température de Curie de -36 ± 2°C. L'analyse chimique du fer confirme la présence d'un Fe (II) pour un Fe (III), d'où la formule LuFe (II), Fe (III), O_4.

b. $Lu_2Fe_3O_7$:

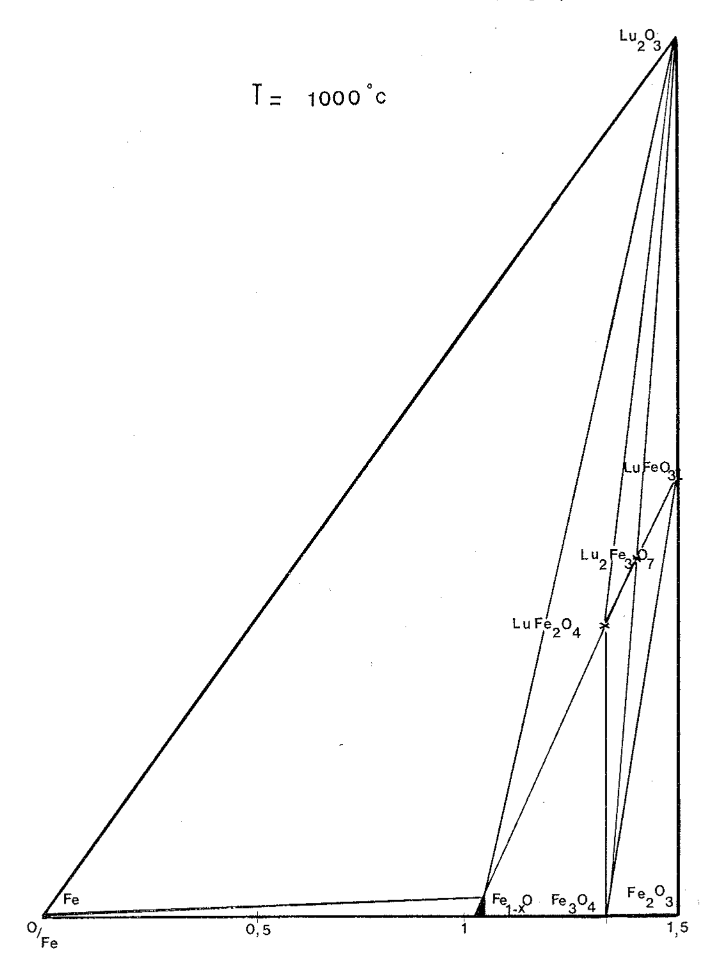
— Réduction pendant 24 h à 1 000°C d'un mélange Lu_2O_3-3/2 Fe_2O_3 dans une atmosphère oxydoréductrice H_2-H_2O à 6,1 % d'hydrogène.

— Recuit pendant 24 h à 1 000°C d'un mélange Lu_2O_3-Fe_3O_4 sous vide de 10^{-6} Torr.

$Lu_2Fe_3O_7$ est un produit noir, ferrimagnétique, avec une température de Curie de 16 ± 2°C. L'analyse chimique du fer donne pour résultat 1 Fe (II) pour 2 Fe (III), d'où la formule Lu_2Fe (II), 2 Fe (III), O_7.

Des composés analogues ont été préparés pour d'autres terres rares : $YbFe_2O_4$, $TmFe_2O_4$, $ErFe_2O_4$, $HoFe_2O_4$, YFe_2O_4 et $Yb_2Fe_3O_7$ ([4]). Ainsi, en plus des deux familles très connues de composés oxygénés du fer et des terres rares, $LnFeO_3$ type perovskite

et $Ln_3Fe_5O_{12}$ type grenat, il exsite deux autres familles, du moins avec les terres rares les plus petites, que l'on peut formuler $LnFe_2O_4$ et $Ln_2Fe_3O_7$.



Il faut signaler que chacun de ces nouveaux composés n'existe pur à une température donnée que pour une pression d'oxygène bien déterminée.

Des substitutions des différents éléments métalliques de ces oxydes sont possibles ([4]).

Les études structurales, Mössbauer, optiques et électriques sont actuellement en cours.

(*) Séance du 26 novembre 1973.
([1]) M. Foëx, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 109.
([2]) Gregory J. Mc Carthy et Rose D. Fischer, *J. Solid State Chem.*, 4, 1972, p. 340.
([3]) N. Tannières, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Nancy, 1974.
([4]) Brevet ANVAR n° 73.34.617.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* Ge-Sn-Se; *description des équilibres entre* $GeSe_2$, $SnSe_2$ *et* SnSe. Note (*) de MM. **Lamine Baldé** et **Parviz Khodadad**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du système Ge-Sn-Se par l'ATD et les spectres Debye-Scherrer a été entreprise. Les équilibres observés dans le triangle $GeSe_2$-$SnSe_2$-SnSe sont décrits. Les plans $GeSe_2$-$SnSe_2$ et $GeSe_2$-SnSe sont des plans quasi binaires ne contenant qu'un invariant eutectique, à 569 et 580°C respectivement. L'eutexie ternaire correspondant se situe à T = 556°C, avec la composition moléculaire $GeSe_2 . SnSe_2 . 0{,}75$ SnSe. Une zone vitreuse a été localisée du côté très riche en sélénium du diagramme général.

De nombreuses recherches ont été effectuées sur les combinaisons ternaires formées entre deux éléments IV B et un élément VI B. Dans la plupart des cas, les auteurs cherchaient des matériaux doués de propriétés physiques particulières [(1) à (12)].

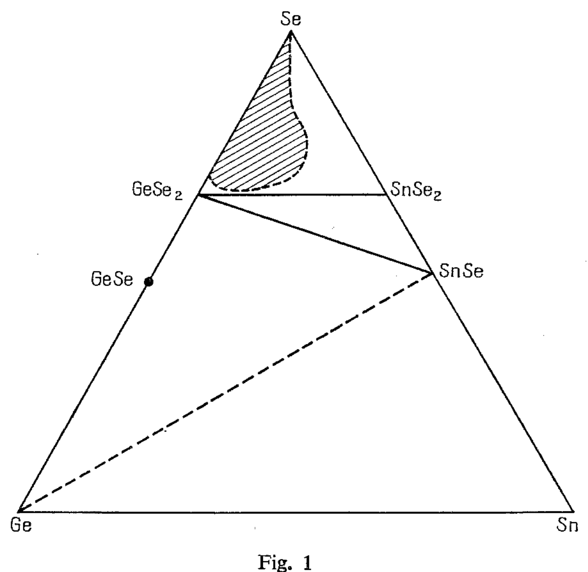


Fig. 1

L'étude partielle du système Ge-Sn-Se par Seregin et coll. (13) a mis en évidence une zone de produits vitreux dans la région très riche en sélénium. Ces auteurs ont en plus décrit l'environnement des atomes de sélénium dans les verres à partir de l'étude de l'effet Mössbauer.

De notre côté, nous avons entrepris l'étude détaillée de ce même système, étude dont nous donnons ici une première partie des résultats. La technique utilisée est celle de l'analyse thermique différentielle (ATD) complétée par les spectres de diffraction des rayons X par les poudres. L'appareil d'ATD utilisé est un « Netsch 404 » couplé avec un enregistreur « MECI » à deux voies travaillant de 1,0 à 25,0 mV lequel est précédé d'un

amplificateur de tension « Leeds-Northrup » dont la gamme de sensibilité s'étend de 50 à 2 000 μV. Les couples utilisés sont en Pt-Pt rhodié à 10 %. Le programme de chauffage a été en général de 5°C/mn.

Les produits sont préparés à partir des éléments de haute pureté que l'on met en présence dans un tube de silice; on vide d'air et scelle. Le tube scellé est porté à 600°C pendant une journée et puis à 1 000°C pendant 4-5 h; ce qui provoque la fusion totale de l'échantillon donnant un lingot en refroidissant. Un recuit d'une semaine à 350°C termine le traitement de l'échantillon dont le poids est aux environs de 500 mg.

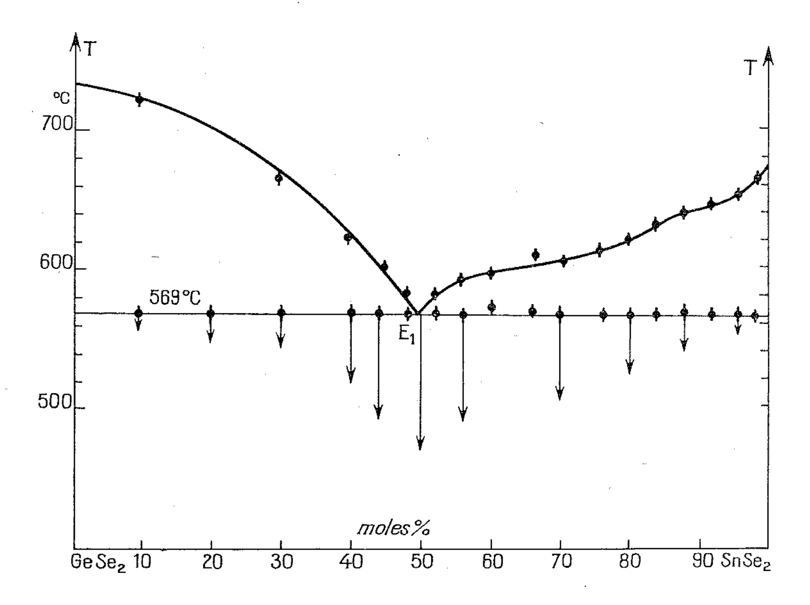


Fig. 2. — Diagramme d'équilibre du quasi binaire $GeSe_2$-$SnSe_2$

Nous soumettons le produit à l'ATD alors qu'il se trouve dans le tube même de préparation.

Les binaires sur lesquels s'appuie le triangle Sn-Ge-Se ont été étudiés par différents auteurs [([14]) à ([18])]. A partir de ces données de base et une première série de déterminations, nous avons réalisé le découpage du triangle Sn-Ge-Se en quatre sous-triangles selon la figure 1. La partie hachurée représente la zone correspondant aux verres que nous avons rencontrés, en accord avec Seregin et coll. ([13]). Le triangle passant par les trois composés $GeSe_2$, $SnSe_2$ et SnSe a été particulièrement étudié; sa description est la suivante :

a. Coupe polythermique $GeSe_2$-$SnSe_2$. — Le diagramme obtenu est celui de la figure 2 où l'on trouve un invariant à 569°C, passant par l'eutectique de composition $GeSe_2$ 50 moles %-$SnSe_2$ 50 moles %. Cette composition est confirmée par le diagramme de Tammann correspondant (*fig.* 2). Le maximum de l'effet thermique se situe bien à la composition E_1. D'autre part, les échantillons de composition voisine de E_1 et situés de part et d'autre du plan $GeSe_2$-$SnSe_2$ donnent des pics de températures inférieures à 569°C révélant E_1 comme « eutectique en selle ». Le plan $GeSe_2$-$SnSe_2$ est donc un plan quasi binaire du diagramme général,

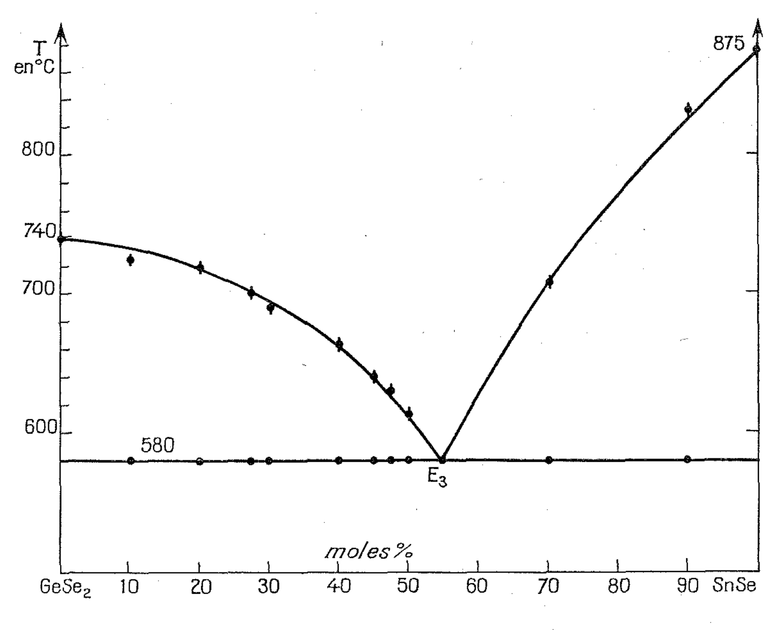


Fig. 3

L'examen aux rayons X des échantillons de compositions proches des deux constituants de ce binaire a montré de plus l'absence totale de solution solide dans le plan $GeSe_2$-$SnSe_2$.

b. Coupe polythermique $GeSe_2$-SnSe. – Là aussi, le diagramme obtenu est simple (*fig.* 3) et ne comporte qu'un invariant eutectique passant par E_3 de coordonnées : T = 580°C et $GeSe_2$ = 45,1 moles %.

Précisons que selon les auteurs ([19]) et ([20]), SnSe manifeste une transition de phase du second ordre à 540°C que nous n'avons pas observée expérimentalement.

TABLEAU

Température du liquidus de quelques compositions (x $GeSe_2$-y $SnSe_2$-z SnSe) *du triangle d'invariance* $GeSe_2$-$SnSe_2$-SnSe

$GeSe_2$ x	$SnSe_2$ y	SnSe z	T (°C)
0,715	0,1425	0,1425	694
0,525	0,333	0,1425	621
0,333	0,525	0,1425	588
0,1425	0,715	0,1425	635
0,635	0,091	0,274	650
0,548	0,182	0,274	636
0,452	0,274	0,274	614
0,363	0,363	0,274	556
0,274	0,452	0,274	596
0,182	0,548	0,274	624

$GeSe_2$ x	$SnSe_2$ y	SnSe z	T (°C)
0,091	0,635	0,274	640
0,417	0,083	0,5	584
0,324	0,166	0,5	594
0,25	0,25	0,5	608
0,166	0,324	0,5	624
0,083	0,417	0,5	638
0,25	0,077	0,693	734
0,077	0,23	0,693	726
0,071	0,071	0,858	830

c. Portion $SnSe_2$-SnSe *du binaire* Sn-Se [(17), (21), (22)]. — SnSe et $SnSe_2$ présentent une fusion congruente à 875 et 675°C respectivement. L'invariant E_2 situé entre ces deux composés correspond à T = 625°C pour une teneur d'environ 66,0 moles % en $SnSe_2$.

La conjonction des eutectiques E_1, E_2, E_3 dans le triangle $GeSe_2$-$SnSe_2$-SnSe se fait sur l'eutectique ternaire dont les coordonnées sont : T = 556°C pour la composition $GeSe_2$-$SnSe_2$-0,75 SnSe.

Un certain nombre de compositions situées à l'intérieur de ce triangle ont été étudiées afin de déterminer les températures auxquelles on coupe les nappes de liquidus partant des trois sommets. Le tableau relate les caractéristiques de telles compositions.

Nous continuons notre étude en vue de compléter le diagramme général du système.

(*) Séance du 26 novembre 1973.

(1) R. Vogel et A. Zastera, *Z. Metallkunde*, 41, 1950, p. 14-19.
(2) N. Kh. Abrikossov, A. M. Vasserman et L. V. Poretskaya, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 123, 1958, p. 279-281.
(3) Jan W. Vestrepen, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1273.
(4) H. Krebs, K. Gruena et D. Kallen, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 312, 1961, p. 307-313.
(5) R. Mazelsky, M. S. Lubell et W. E. Kramer, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 45-47.
(6) M. Elli, *Atti. Accad. Nazl. Lincei, Rend., Classe Sci, Fis., Mat., Nat.*, 35 (6), 1963, p. 538-547.
(7) P. M. Nikolic, *Britt. J. Appl. Phys.*, 16 (8), 1965, p. 1075-1079.
(8) G. B. Abdullaev, Ya. N. Nasirov et T. G. Osmanov, *Dokl. Akad. Nauk Azer. SSR*, 22 (2), 1966, p. 11-13.
(9) Ya. N. Nasirov et Ya. S. Feizev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, 5 (2), 1969, p. 380-382.
(10) A. Rigamonti et G. Petrini, *Phys. Stat. Solids*, 41, 1970, p. 591.
(11) Z. M. Latypov, V. P. Savel'ev et I. S. Aver'yanov, *Inorg. Materials*, 7 (8), 1971, p. 1185.
(12) A. A. Kaukis, A. M. Babeshkin, A. A. Bekker, A. N. Nesmeyanov, L. M. Ostrovskaya et M. I. Tsypin, *Inorg. Materials*, 8 (9), 1972, p. 1463-1464.
(13) P. P. Seregin, L. N. Vasil'ev et Z. U. Borisova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, 8 (3), 1972, p. 567-568.
(14) C. H. Liu, A. S. Pashinkin et A. V. Novoselova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 146, 1962, p. 1092-1093.
(15) C. H. Liu, A. S. Pashinkin et A. V. Novoselova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 7, 1962, p. 1117-1119.
(16) P. Quenez, P. Khodadad et R. Céolin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 117-119.
(17) Hansen, *Constitution of binary alloys*, 2e éd., p. 1186-1188.
(18) Hansen, *Ibid.*, p. 775.
(19) R. L. Orr et A. U. Christensen, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 124.
(20) S. A. Dembovskii, B. N. Egorov, A. S. Pashinkin et J. A. Polyakov, *Zh. Neorg. Khim.*, 8, 1963, p. 1025.
(21) M. I. Karakhanova, A. S. Pashinkin et A. V. Novoselova, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 2, 1966, p. 991.
(22) V. P. Zlomanov, W. B. White et R. Roy, *Metallurg. Trans.*, 2, 1971, p. 121.

Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques
de l'Université Paris-Sud,
rue Jean-Baptiste-Clément,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence des ions magnésium et manganèse (II) sur la constitution et les propriétés du phosphate tricalcique précipité.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Heughebaert** et **Torabali Baratali**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lorsqu'on se place dans les conditions où le phosphate tricalcique précipité pur est cristallisé en apatite, celui-ci tend vers l'état amorphe quand sa teneur en ions Mg^{++} ou Mn^{++} augmente. On montre que ces cations bloquent l'hydrolyse interne, responsable de la cristallisation du phosphate en apatite.

Nous avons montré dans une Note précédente ([1]) que le phosphate tricalcique précipité peut être obtenu soit amorphe, soit cristallisé, et que le passage de l'état amorphe à l'état cristallisé est lié à une hydrolyse interne : cette hydrolyse conduit à la substitution d'une fraction des ions PO_4^{3-} par des ions HPO_4^{2-}, et à la fixation d'ions OH^- sur l'axe sénaire hélicoïdal du réseau à la suite de la réaction intracristalline représentée par l'équation

$$\text{(I)} \qquad PO_4^{3-} + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-} + OH^-.$$

On sait par ailleurs que certaines impuretés exercent une influence sur les propriétés du phosphate tricalcique précipité : ainsi, l'introduction d'ions tels que Mg^{++}, Mn^{++}, ... dans le réseau de ce phosphate augmente sa solubilité dans une solution de citrate d'ammonium alcalin ([2]), réduit la stabilité de sa structure apatitique, et peut conduire dès la température ordinaire, à la formation du phosphate tricalcique anhydre [([3]) à ([6])].

Nous avons recherché si les ions Mg^{++} ont également une influence sur l'hydrolyse interne du phosphate tricalcique, et par conséquent sur son évolution de l'état amorphe à l'état cristallisé.

Les phosphates ont été précipités à un pH voisin de 11,2, en versant rapidement une solution de nitrate de calcium et de magnésium dans une solution de phosphate dipotassique préalablement amené à pH 11,2 à l'aide d'une solution de potasse. Les phosphates obtenus dans ces conditions contiennent très peu d'ions K^+ (moins de 1 ‰).

Les précipités ont été, dès leur formation, séparés de la solution mère par filtration, et lavés avec une solution diluée de potasse (pH 11,2) pour éviter une évolution éventuelle vers un phosphate acide. Les précipités ainsi obtenus ont été séchés dans une étuve à 70°C : comme nous l'avons montré ([1]) ce traitement permet de réaliser l'hydrolyse interne maximale du précipité.

La composition des précipités a été contrôlée à l'aide de techniques précédemment décrites ([7]) : elle correspond au phosphate trimétallique : Ca/P ou (Ca+Mg)/P = 9/6.

Les spectres infrarouges des précipités séchés (*fig.* 1) présentent les bandes des ions hydroxyle (3 560 cm^{-1}) et HPO_4^{2-} (875 cm^{-1}). Comme on le voit sur la figure 1, l'intensité de ces bandes décroît quand la teneur en ions Mg^{++} des phosphates augmente.

On sait que les ions HPO_4^{2-} se transforment par chauffage entre 210 et 600°C en ions $P_2O_7^{4-}$ qui restent dans le réseau ([8]), suivant l'équation

$$\text{(II)} \qquad 2\,HPO_4^{2-} \rightarrow P_2O_7^{4-} + H_2O.$$

Au-delà de 600°C les ions $P_2O_7^{4-}$ réagissent avec les ions OH^-, à l'intérieur du cristal ([8]) suivant l'équation

(III) $$P_2O_7^{4-}+2\,OH^- \rightarrow 2\,PO_4^{3-}+H_2O.$$

Le développement des réactions (II) et (III) peut être suivi par le dosage des ions pyrophosphate dans les précipités chauffés à différentes températures. La variation de

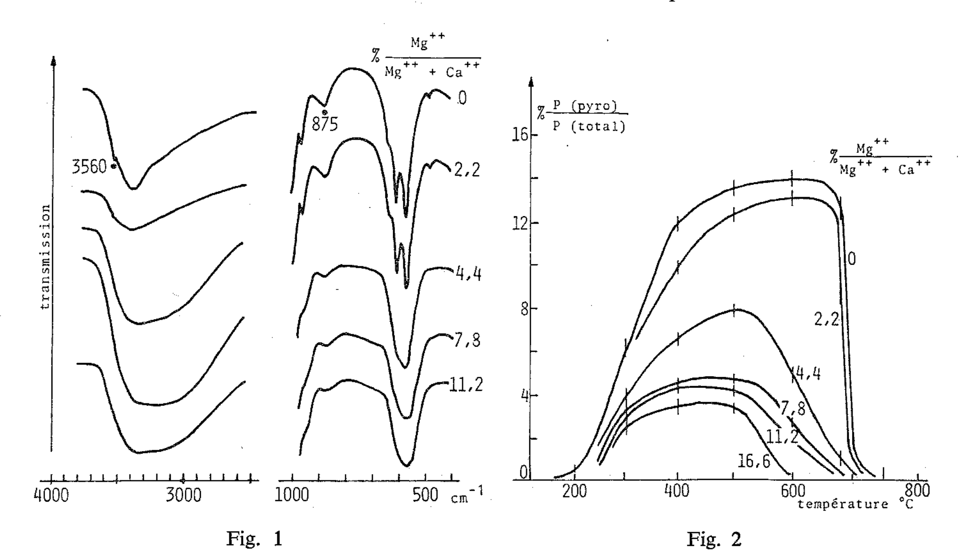


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Spectres d'absorption infrarouge des phosphates précipités en présence de quantités différentes d'ions Mg^{++}, et séchés à 70°C.

Fig. 2. — Variations en fonction de la température, de la teneur en phosphore sous forme de pyrophosphate par rapport au phosphore total, des phosphates précipités en présence de quantités différentes d'ions Mg^{++}, et séchés à 70°C.

la teneur des précipités en ions pyrophosphate en fonction de la température a été porté sur les courbes de la figure 2 : l'augmentation de la teneur en ions $P_2O_7^{4-}$ correspond à la déshydratation des ions HPO_4^{2-} [réaction (II)], tandis que la diminution de cette teneur aux températures plus élevées est liée à la réaction (III). L'existence de ces deux phénomènes conduit à une teneur maximale en ions $P_2O_7^{4-}$ qui varie dans le même sens que la teneur initiale des précipités en ions HPO_4^{2-}. On voit sur la figure 2 que cette dernière teneur diminue rapidement quand les phosphates contiennent des quantités croissantes d'ions Mg^{++}. Ces résultats confirment en le précisant les observations effectuées par spectrographie infrarouge : on voit, en particulier que l'influence des ions Mg^{++} ne se manifeste qu'au-dessus d'une teneur de deux ions Mg^{++} pour 100 cations métalliques.

L'étude des précipités par analyse thermogravimétrique confirme les observations précédentes : on voit, en effet, sur la figure 3 que la perte d'eau aux alentours de 700°C qui correspond à la réaction (III) diminue quand la teneur en ions Mg^{++} des précipités augmente. On constate en outre que la température à laquelle se produit cette réaction diminue quand les précipités contiennent des quantités croissantes d'ions Mg^{++}. Cette observation traduit la diminution de la stabilité de la structure apatitique : on sait, en effet, que la perte d'eau est associée à la transformation du phosphate tricalcique apatitique, en phosphate tricalcique anhydre.

On peut observer, parallèlement, par diffraction des rayons X (*fig.* 4), que les précipités sont cristallisés sous forme d'apatite quand ils ne contiennent pas d'ions Mg^{++}, mais qu'ils tendent vers l'état amorphe quand leur teneur en Mg^{++} augmente : l'état amorphe est atteint quand ils contiennent environ six ions Mg^{++} pour 100 cations métalliques.

L'ensemble de ces résultats montre que les ions Mg^{++} limitent considérablement l'hydrolyse interne des phosphates, et bloquent de cette façon leur évolution de l'état amorphe vers l'état cristallisé.

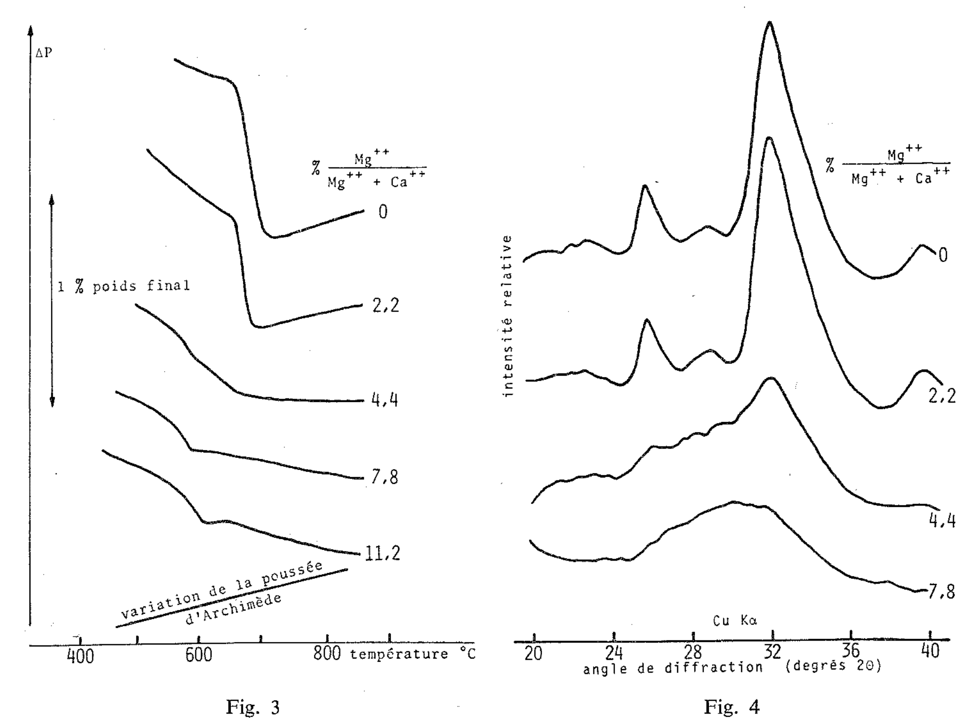


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Courbes thermogravimétriques des phosphates précipités en présence de quantités différentes d'ions Mg^{++}, et séchés à 70°C (balayage d'hélium; vitesse de montée en température : 300°C.h^{-1}).

Fig. 4. — Enregistrements au goniomètre des spectres de diffraction de rayons X des phosphates précipités en présence de quantités différentes d'ions Mg^{++}, et séchés à 70°C ($\lambda = 1{,}54$ Å).

Des observations comparables aux précédentes ont été faites en présence d'ions Mn^{++}.

Les phénomènes précédents interviennent certainement dans l'évolution des phosphates qui constituent la substance minérale des tissus calcifiés : on sait en effet qu'il s'agit d'apatites généralement mal cristallisées qui subissent au cours du temps une évolution de l'état amorphe vers l'état cristallisé [(9) à (13)]. On sait également que cette substance minérale contient de nombreux ions tels que Mg^{++} et $P_2O_7^{4-}$. On voit donc que leur évolution qui joue un grand rôle au cours de l'élaboration des tissus calcifiés peut être contrôlée par l'introduction de ces ions étrangers (14) à (19)].

(*) Séance du 26 novembre 1973.

(1) J. C. Heughebaert et G. Montel, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1585.
(2) L. Andrès, J. Iragne et Y. Berquin, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2285.

(3) O. R. TRAUTZ, E. FESSENDEN et M. C. NEWTON, *J. Dent. Res.*, 33, 1954, p. 687.
(4) E. HAYEK et H. NEWESELY, *Mh. Chem.*, 89, 1958, p. 88-95.
(5) J. LEROUX, T. BARATALI et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1312.
(6) S. L. ROWLES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1797-1802.
(7) J. C. HEUGHEBAERT et G. MONTEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2923-2924.
(8) L. WINAND, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 941.
(9) E. D. EANES et A. S. POSNER, *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, 28, 1965, p. 233-241.
(10) E. D. EANES, I. H. GILLESEN et A. S. POSNER, *Crystal Growth*, édité par H. P. PEISER, Oxford, Pergamon, 1967, p. 373-376.
(11) J. D. TERMINE et E. D. EANES, *Calc. Tiss. Res.*, 10, 1972, p. 171-197.
(12) A. S. POSNER, *Physiol. Rev.*, 49 (4), 1969, p. 760-792.
(13) E. D. EANES, *Comptes rendus du Colloque international du C. N. R. S. sur la Physicochimie et la Cristallographie des apatites d'intérêt biologique*, Paris, 10-14 septembre 1973 (à paraître).
(14) B. N. BACHRA et H. R. A. FISCHER, *Calc. Tiss. Res.*, 3, 1969, p. 348-357.
(15) B. N. BACHRA et G. A. VAN HARSKAMP, *Calc. Tiss. Res.*, 4, 1970, p. 359-365.
(16) W. F. NEUMAN et B. J. MULRYAN, *Calc. Tiss. Res.*, 7, 1971, p. 133-138.
(17) H. FLEISCH, R. G. G. RUSSELL, S. BISAZ, J. D. TERMINE et A. S. POSNER, *Calc. Tiss. Res.*, 2, 1968, p. 49-59.
(18) H. FLEISCH, *Comptes rendus du Colloque international du C. N. R. S. sur la Physicochimie et la Cristallographie des apatites d'intérêt biologique*, Paris, 10-14 septembre 1973 (à paraître).
(19) R. Z. LEGEROS, *Comptes rendus du Colloque international du C. N. R. S. sur la Physicochimie et la Cristallographie des apatites d'intérêt biologique*, Paris, 10-14 septembre 1973 (à paraître).

Institut National Polytechnique,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Laboratoire de Physicochimie des Solides
et des Hautes températures,
38, *rue des* 36-*Ponts,*
31078 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une famille d'orthogermanates doubles de lithium* $Li_2M^{II}GeO_4$ *avec* M^{II} = Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Zn, Cd. *Structure cristalline de* Li_2MgGeO_4. Note (*) de MM. **Bernard Monnaye**, **Christian Garrault**, **Guy Perez** et **Roger Bouaziz**, présentée par M. Georges Champetier.

Les orthogermanates de type $Li_2M^{II}GeO_4$, avec M^{II} = Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Zn et Cd, présentent d'étroites analogies de structure avec la variété haute température de Li_3PO_4. La phase Li_2MgGeO_4 étudiée cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres a = 10,88 Å, b = 6,28 Å et c = 5,16 Å, de groupe spatial P $n\ m\ a$, D_{2h}^{16}. Le lithium et le magnésium sont répartis de manière désordonnée dans une partie des sites tétraédriques d'un réseau hexagonal compact légèrement déformé d'atomes d'oxygène.

Les orthogermanates de type $Li_2M^{II}GeO_4$ n'ont été étudiés que très récemment. En 1970, Tarte et Cahay [1] ont préparé un certain nombre de phases étudiées par diffraction X sur poudre et spectrométrie infrarouge; ces auteurs concluent à une isotypie entre ces composés et la variété basse température de Li_3PO_4. En 1972, West et Glasser [2], à partir d'une étude radiocristallographique sur poudre, identifient quelques espèces (avec M^{II} = Mg, Co, Zn) présentant un polymorphisme; les formes allotropiques se différencient par un faible dédoublement d'une ou deux raies du spectre de diffraction X. Lors de la rédaction de ce travail, nous avons eu connaissance d'une publication de Gard et West [3] sur Li_2CaSiO_4 et Li_2CaGeO_4; ces auteurs concluent à une symétrie quadratique et proposent une étude de la structure cristalline.

Ce travail fait partie d'une étude plus générale des systèmes ternaires Li_2O-GeO_2-MO et porte plus particulièrement sur les domaines définis par les sections représentatives des pseudo-binaires Li_4GeO_4-MO d'une part et Li_4GeO_4-M_2GeO_4 d'autre part. Des mélanges, en proportions convenables des constituants, sont portés entre 1 100 et 1 300°C. Pour les compositions des mixtes correspondant au rapport Li/M voisin de 2, une phase nouvelle, de symétrie orthorhombique, se manifeste; elle apparaît pour les éléments M = Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Zn et Cd. Le tableau suivant rassemble les paramètres des phases rencontrées.

TABLEAU I

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Li_2MgGeO_4	10,88	6,28	5,16
Li_2CaGeO_4	10,85	6,28	5,16
Li_2FeGeO_4	10,60	6,20	5,10
Li_2CoGeO_4	10,85	6,20	5,17
Li_2NiGeO_4	10,65	6,17	5,11
Li_2ZnGeO_4	10,81	6,26	5,14
Li_2CdGeO_3	10,90	6,23	5,18

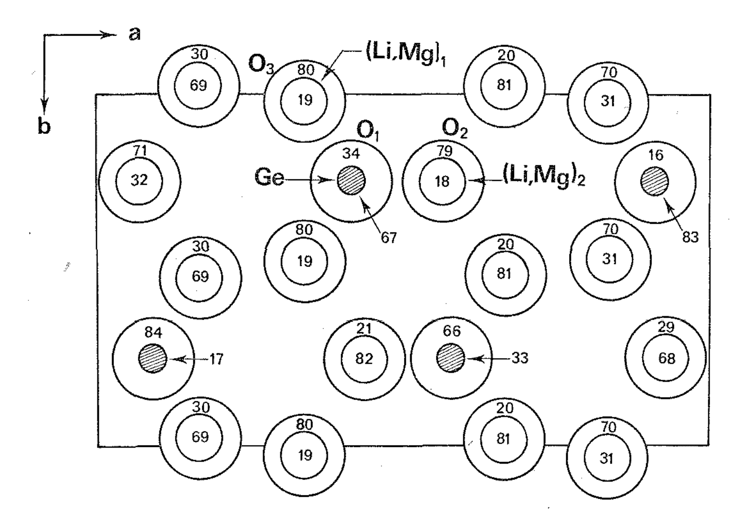
Ces paramètres permettent une indexation de l'ensemble des raies du spectre de poudre.

Un monocristal correspondant au composé Li_2MgGeO_4 a été étudié sur chambre de Weissenberg. Les extinctions observées sur les clichés obéissent aux conditions suivantes :

$h\ k\ l$: sans conditions,
$0\ k\ l$: $k+l = 2n+1$,
$h\ 0\ l$: sans conditions,
$h\ k\ 0$: $h = 2n+1$,

ce qui conduit au groupe d'espace P $n\,2_1\,a$, C_{2v}^{9} ou P $n\,m\,a$ D_{2h}^{16}. La détermination de la structure permet de retenir le groupe P $n\,m\,a$. Les intensités de 160 réflexions obtenues par la technique des films multiples à partir des clichés de Weissenberg des plans $h\,k\,0$, $h\,k\,1$ et $h\,k\,2$ ont été mesurées sur microdensitométre [4] « Vassy M. D. 3 ». La radiation utilisée provient d'une anticathode de cuivre.

Par ailleurs, la comparaison des spectres de poudre de Li_3PO_4, variété haute température, et de Li_2MgGeO_4 suggère des analogies structurales intéressantes qui ont servi d'hypothèse de travail pour placer les atomes de germanium et d'oxygène. La fonction de Patterson tridimensionnelle et la méthode de l'atome lourd appliquée aux atomes de germanium permettant de dresser une carte de Fourier tridimensionnelle, sont en bon accord avec notre hypothèse; les atomes d'oxygène, de lithium et de magnésium sont ainsi localisés.



Un affinement effectué sur ordinateur « IBM 370-165 » par une méthode de moindres carrés mène à un facteur de reliabilité R = 0,09 pour toutes les réflexions mesurées. Ce faible facteur n'a pu être obtenu qu'en considérant une répartition statistique des atomes de lithium et de magnésium dans les positions 8 d et 4 c du groupe P $n\,m\,a$:

TABLEAU II

Coordonnées réduites des atomes et déviations standards

Position	Atomes	x	y	z	B (Å²)
4 (c)	Ge	0,4140 (3)	1/4	0,6680 (10)	0,95 (5)
4 (c)	O_1	0,4126 (20)	1/4	0,3411 (20)	1,10 (5)
4 (c)	O_2	0,5630 (19)	1/4	0,7886 (20)	1,06 (5)
8 (d)	O_3	0,3346 (14)	0,0244 (26)	0,7957 (20)	1,70 (5)
8 (d)	(Li, Mg)$_1$	0,3362 (16)	0,0050 (20)	0,1852 (20)	2,00 (10)
4 (c)	(Li, Mg)$_2$	0,5752 (20)	1/4	0,1756 (20)	1,90 (10)

La projection de la structure (*fig.*) sur le plan (0 0 1) montre que les atomes d'oxygène constituent un empilement hexagonal compact déformé. Le germanium, le lithium et

le magnésium sont au centre de tétraèdres d'atomes d'oxygène; ces derniers, peu déformés dans le cas du germanium, sont plus déformés dans celui du lithium et du magnésium. Les distances Ge—O (entre 1,70 et 1,78 Å) et Li—O (entre 1,92 et 2,01 Å) sont en bon accord avec les données publiées.

Les analogies structurales entre Li_4GeO_4 (formes β et γ), Mg_2GeO_4 (forme olivine), Li_3PO_4 (forme haute et basse) et Li_2MgGeO_4, sont dues vraisemblablement au réseau h. c. des ions oxygène commun à toutes ces structures; elles laissent supposer la formation de solutions solides dont les domaines restent à préciser.

(*) Séance du 12 novembre 1973.

(1) P. Tarte et R. Cahay, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 777.

(2) A. R. West et F. P. Glasser, *J. Solid State Chem.*, 4, 1972, p. 20.

(3) J. A. Gard et A. R. West, *J. Solid State Chem.*, 7, 1973, p. 422.

(4) Le laboratoire du Professeur Valentin (Université de Rouen) a mis à notre disposition le microdensitomètre.

B. M., G. P. et R. B. :
Laboratoire de Chimie minérale et structurale,
U. E. R. des Sciences et Techniques,
Université de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan;*

Chr. G. :
Laboratoire de Physicochimie,
U. E. R. des Sciences et Techniques,
B. P. n° 4006,
76077 *Le Havre-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les fluordisulfates alcalino-terreux. Préparation des sels de baryum et de calcium.* Note (*) de MM. **Pierre Bernard** et **Pierre Vast**, présentée par M. Georges Champetier.

Les fluordisulfates de calcium et de baryum ont été synthétisés par l'action de l'anhydride sulfurique sur les solutions saturées des fluorsulfates correspondants dans l'acide fluorsulfurique. Les essais de synthèse du sel de magnésium se sont soldés par un échec, attribuable à l'insolubilité du fluorsulfate de magnésium dans l'acide fluorsulfurique. Les sels de calcium et de baryum se dégradent à la chaleur en donnant les fluorsulfates correspondants. Les auteurs donnent les spectres infrarouges des deux sels.

Les fluordisulfates sont des composés peu connus, et les seuls travaux les concernant portent essentiellement sur les sels alcalins [(1) à (4)] et le sel de nitryle [(5), (6), (7)]. Pour les sels alcalino-terreux, seul Muetterties signale la formation hypothétique du fluordisulfate de calcium au cours d'un mécanisme réactionnel (8). Nous avons synthétisé (10) les sels de baryum et de calcium en reprenant une méthode expérimentale décrite en (4) et (5), très légèrement modifiée. On part chaque fois d'une solution saturée en fluorsulfate de baryum ou de calcium dans l'acide fluorsulfurique, disposée dans un tube d'alhyn, sur laquelle on condense lentement de l'anhydride sulfurique en excès jusqu'à formation d'un précipité. Dès la fin de la précipitation, on filtre sous vide et le solide résiduel est lavé plusieurs fois à l'anhydride sulfureux anhydre liquéfié. On obtient des solides blancs, très hygroscopiques et fumant légèrement à l'air. L'analyse des produits faite suivant les méthodes décrites en (9) montre qu'il s'agit bien du fluordisulfate de baryum et de calcium. Tous nos essais de synthèse du sel de magnésium se sont soldés par des échecs.

Nous avons remarqué que tout comme dans la synthèse des fluordisulfates alcalins et de nytrile la présence de l'acide fluorsulfurique était indispensable. Par ailleurs, si pour ces derniers il fallait utiliser très peu d'acide fluorsulfurique, pour la synthèse du sel de baryum et de calcium la quantité de HSO_3F nécessaire était beaucoup plus grande, ceci est dû à la plus faible solubilité des fluorsulfates alcalino-terreux. Nous attribuons en particulier nos échecs de synthèse du sel de magnésium à la très faible solubilité de $Mg(SO_3F)_2$ dans HSO_3F. De même, si la quantité d'anhydride sulfurique doit être mise en excès par rapport à la stœchiométrie, 5 à 10 % seulement sont nécessaires pour la synthèse des sels de NO_2^+, Na^+, et K^+ alors qu'il faut au moins 50 % pour Ba^{++} et 100 % pour Ca^{++}. Nous pensons qu'il faut relier ces résultats à une ionicité plus ou moins marquée des fluorsulfates initiaux, et cette remarque rejoint les résultats que nous avions déjà trouvés dans l'étude des fluorsulfates alcalino-terreux (9). Les sels de baryum et de calcium ont des stabilités très différentes. En effet, le sel de calcium commence à se décomposer dès 50°C alors que le sel de baryum est stable jusque 75°C environ. Par dégradation thermique, les deux donnent les fluorsulfates correspondants et un dégagement d'anhydride sulfurique; les fluorsulfates obtenus se décomposent ensuite suivant les mécanismes :

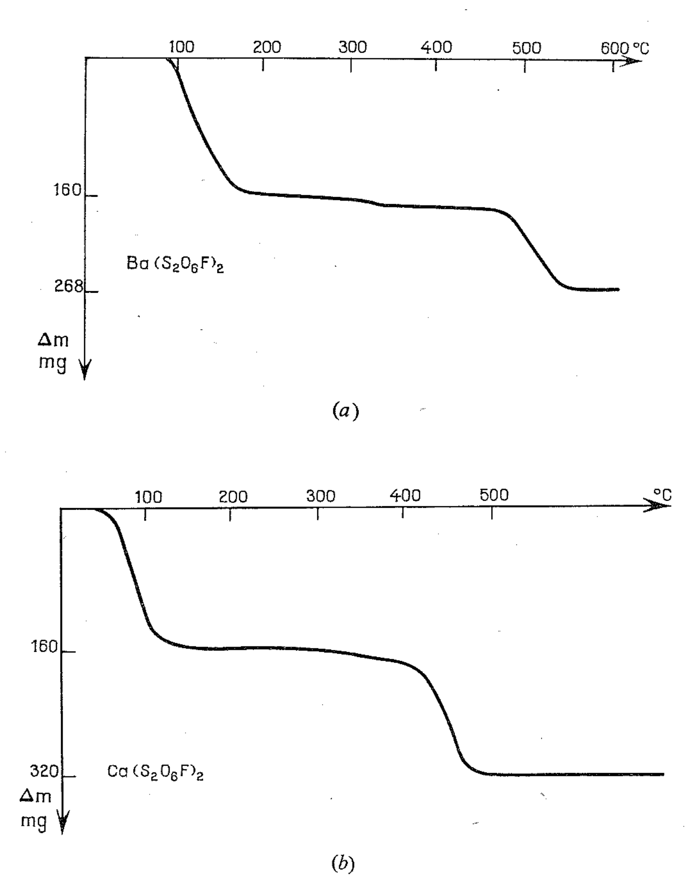
$$M(FSO_3)_2 \rightarrow MSO_4 + SO_2F_2$$

et

$$M(FSO_3)_2 \rightarrow MF_2 + 2SO_3.$$

Le premier est prépondérant pour le sel de baryum et correspond à 90 % environ de sa décomposition alors que pour le sel de calcium il n'intervient que pour moins de 20 %.

La figure ci-jointe, montre les enregistrements thermogravimétriques de ces deux sels réalisés sur une thermobalance « A. D. A. M. E. L. » avec un programme de chauffe de 150°C/h. Nous avons vérifié par dosages et par spectre infrarouge et rayons X la nature des solides apparaissant au cours de la décomposition thermique. Lorsque l'on ajoute du



fluorure de calcium en quantité stœchiométrique au fluordisulfate de calcium, on obtient au bout de quelques jours, à température ambiante du fluorsulfate de calcium. Nous pensons qu'il s'agit d'une réaction de l'ion $S_2O_6F^-$ et non de SO_3 libéré par une décomposition thermique de cet ion. Si on fait réagir de l'acide sulfurique à différents pourcentages en eau sur le fluordisulfate de calcium, on n'obtient jamais de fluorure de disulfuryle.

Nous en déduisons que l'hypothèse de Muetterties et Coffman qui, dans la préparation de $F_2S_2O_5$ par action de H_2SO_4 à 92 % sur les mélanges CaF_2, SO_3 portés auparavant à des températures de l'ordre de 200°C, supposaient la formation intermédiaire de $Ca(FS_2O_6)$ n'est pas à retenir. Cette remarque montre à nouveau que la présence de l'acide fluorsulfurique semble nécessaire dans la synthèse du fluordisulfate, et que l'action directe de SO_3 sur le fluorure mène difficilement au fluordisulfate.

Le tableau ci-joint donne les spectres infrarouges des fluordisulfates de calcium et de baryum comparés aux spectres d'autres fluordisulfates.

TABLEAU

Spectres infrarouges

$Ca(S_2O_6F)_2$	$Ba(S_2O_6F)_2$	NaS_2O_6F (7)	$NO_2S_2O_6F$ (7)
1 400 cp	1 420	–	1 430
–	–	–	1 410 (NO_2^+)
1 290	1 325	1 285	1 310
1 240 }	1 290	1 205	1 255
1 220 }			
1 100	1 090	1 087	1 185
–	–	1 070	1 075
–	–	1 000	–
970	940	–	–
900	910	915	940
830	840	860	890
–	–	835	–
700	660	765	700
–	–	–	560 (NO_2^+)
550	540	–	535

(*) Séance du 26 novembre 1973.

(1) H. A. LEHMAN et L. KOLDITZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 272, 1953, p. 69.
(2) E. HAYEK, A. CZALOUN et B. KRISMER, *Mh. Chem.*, 87, 1956, p. 741-745.
(3) D. D. MARTEAU et G. H. CADY, *Inorg. Chem.*, 6, n° 2, 1967, p. 416.
(4) P. VAST et J. HEUBEL, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 236.
(5) P. VAST et J. HEUBEL, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 800.
(6) P. VAST, *Ann. Chim.*, 6, 1971, p. 251-256.
(7) M. DEPORCQ-STRATMAINS et P. VAST, *J. Chim. Phys.*, 67, n° 5, 1970, p. 1000.
(8) E. L. MUETTERTIES et D. D. COFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, p. 2559-2575.
(9) P. BERNARD, Y. PARENT et P. VAST, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 767.
(10) P. BERNARD, *Thèse 3e cycle*, Lille, 1970.

Laboratoire de Chimie minérale I-C 8,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la détermination des diagrammes de phases à température ambiante des sulfures mixtes appartenant aux systèmes* Zn-Cd-S, Zn-Hg-S, Cd-Hg-S. Note (*) de Mme **Marlène Charbonnier** et M. **Michel Murat**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse radiocristallographique systématique des trois systèmes Zn-Cd-S, Zn-Hg-S, Cd-Hg-S pour des rapports de concentration en métaux régulièrement variables de 0 à 1 a permis de déterminer pour chacun d'entre eux le diagramme de phases à température ambiante. Si le système Zn-Cd-S a fait l'objet d'un certain nombre de recherches, par contre les deux autres systèmes étaient jusqu'ici pratiquement inexplorés.

Parmi les sulfures mixtes des métaux du groupe II B (Zn-Cd-Hg), seul le système Zn-Cd-S a fait l'objet de quelques travaux dont les résultats ne sont pas tous en parfait accord du point de vue cristallographie. C'est pourquoi nous avons entrepris un travail d'ensemble sur les trois systèmes Zn-Cd-S, Zn-Hg-S, Cd-Hg-S : synthèse de sulfures mixtes de composition variant régulièrement d'une extrémité à l'autre du domaine de composition et analyse cristallographique sur poudre des produits obtenus avec introduction d'un étalon interne pour déterminer avec précision les paramètres de maille.

1. Diagramme de phases du système Zn-Cd-S. — Les échantillons sont préparés par synthèse directe à partir des éléments traités à 800° pendant 8 jours en tubes scellés sous vide. Les produits de la réaction sont homogènes et ne nécessitent aucune recuisson ultérieure. Les échantillons finement broyés sont analysés aux rayons X en chambre de Guinier. Ils montrent l'existence d'une solution solide dans tout le domaine de composition, sauf pour les fortes teneurs en zinc. En effet, dès la composition $Cd_{0,1}Zn_{0,9}S$, on voit apparaître progressivement une phase cubique qui se superpose à la phase hexagonale. Cette dernière s'atténue progressivement, mais reste toujours présente jusqu'à la composition extrême $Cd_{0,01}Zn_{0,99}S$ où on la décèle toujours à l'état de trace. Pour la composition limite ZnS pur, la phase cubique est seule présente. La solution solide hexagonale suit la loi de Végard dans le domaine de composition CdS-$Cd_{0,1}Zn_{0,9}S$ (*fig.* 1). Les lois de variation des paramètres a et c en fonction de la composition x en atomes % de zinc s'expriment par les relations suivantes :

$$a\,(\text{Å}) = 4{,}1354 - 0{,}3136\,x,$$

$$c\,(\text{Å}) = 6{,}7212 - 0{,}4855\,x.$$

Ces résultats sont en assez bon accord avec ceux de Cherin et coll. ([1]) et ceux de Ballentyne et Ray ([2]) du moins en ce qui concerne la solubilité mutuelle des deux sulfures pour former la solution solide hexagonale. Le seul point de désaccord entre ces différents travaux se manifeste à propos de la phase cubique. D'une part pour Cherin et coll. ([1]), elle est toujours mêlée à la phase hexagonale même pour ZnS pur, d'autre part Ballentyne et Ray ([2]) ne précisent pas à partir de quelle composition elle apparaît.

2. Diagramme de phases du système Zn-Hg-S. — Les échantillons sont préparés par traitement thermique en tube scellé sous vide, à 800° pendant 8 jours, de mélanges en proportions connues des sulfures simples ZnS cubique et HgS hexagonal élaborés eux-mêmes par synthèse directe en tube scellé à partir des éléments. L'analyse radiocristallographique

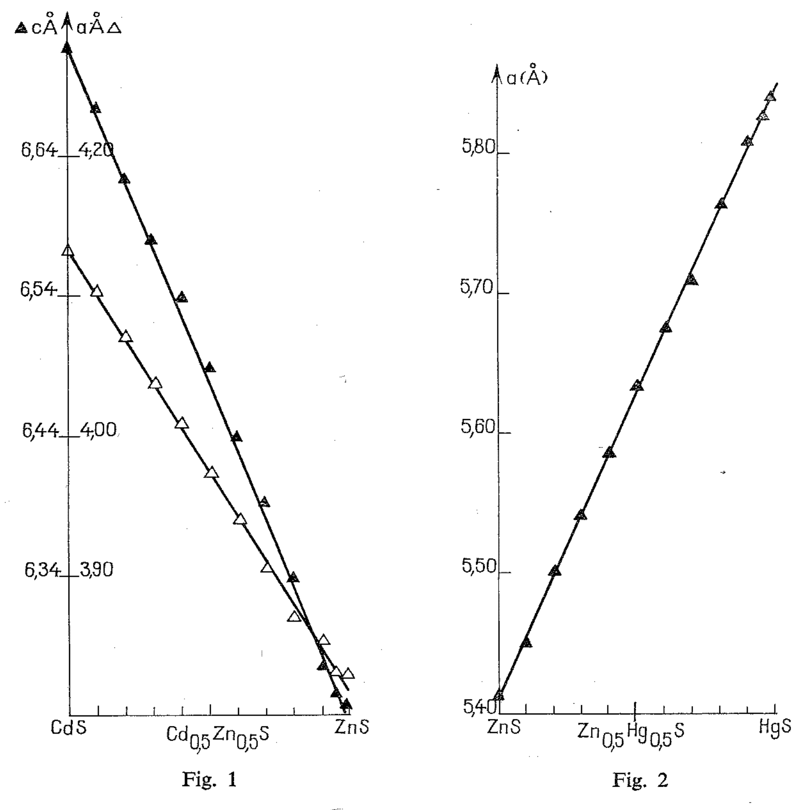


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Variation des paramètres de maille *a* et *c* de la solution solide Zn-Cd-S en fonction de la composition.

Fig. 2. — Variation du paramètre de maille *a* de la solution solide Zn-Hg-S en fonction de la composition.

sur poudre montre une solubilité mutuelle totale des deux sulfures qui forment une solution solide à structure cubique obéissant à la loi de Végard (*fig.* 2). La loi de variation du paramètre *a* en fonction de la composition *x* en atomes % de zinc s'exprime par la relation suivante :

$$a\,(\text{Å}) = 5{,}4412 - 0{,}4391\,x.$$

Cependant pour les fortes teneurs en mercure, à partir de la composition $Zn_{0,05}Hg_{0,95}S$ apparaît une phase hexagonale qui se superpose à la phase cubique et la remplace complètement pour la composition HgS pur.

Les seules recherches effectuées sur ce système sont actuellement celles, très fragmentaires, limitées à une seule composition de Moltzau et Kolthoff ([3]) qui ont travaillé par voie humide.

3. Diagramme de phases du système Cd-Hg-S. — Les échantillons sont préparés à partir des sulfures CdS hexagonal et HgS hexagonal suivant le même processus que ceux du système Zn-Hg-S. Le diagramme de phases est représenté par la figure 3 et comprend : une solution solide hexagonale dérivée de CdS hexagonal entre les compositions CdS

et $Cd_{0,45}Hg_{0,55}S$, une zone à deux phases, l'une hexagonale dérivée de CdS hex., l'autre cubique dérivée de HgS cub., entre les compositions $Cd_{0,45}H_{0,55}S$ et $Cd_{0,33}Hg_{0,67}S$, une solution solide cubique dérivée de la variété HgS cub. entre les compositions $Cd_{0,33}Hg_{0,67}S$ et $Cd_{0,10}Hg_{0,90}S$, puis un mélange de deux phases, l'une cubique dérivée de HgS cub., l'autre hexagonale dérivée de HgS hex. en proportions relatives variables avec la compo-

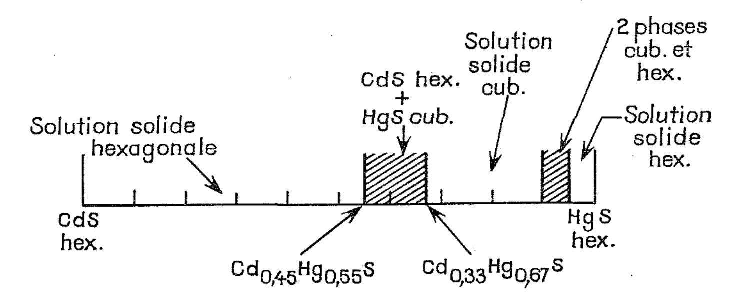


Fig. 3. — Diagramme de phases à température ambiante du système Cd-Hg-S.

sition, entre $Cd_{0,10}Hg_{0,90}S$ et $Cd_{0,05}Hg_{0,95}S$, enfin une solution solide hexagonale dérivée de HgS hex. entre $Cd_{0,05}Hg_{0,95}S$ et HgS. Aucune des deux solutions solides pures, cubique ou hexagonale ne suit la loi de Végard. On ne note en effet pas la moindre variation de paramètres de maille en fonction de la composition ce qui s'explique par le fait que les rayons atomiques du cadmium et du mercure sont presques identiques (respectivement 1,49 et 1,50 Å).

Seuls Rittner et coll. (4) ont travaillé sur ce système, mais par voie humide et sur trois compositions seulement. Ils ont obtenu une solution solide soit cubique, soit hexagonale selon le milieu dans lequel s'effectuait la précipitation.

(*) Séance du 26 novembre 1973.

(1) P. CHERIN, E. L. LIND et E. A. DAVIS, *J. Electrochem. Soc.*, U. S. A., 117, n° 2, 1970, p. 233-236.

(2) D. W. G. BALLENTYNE et B. RAY, *Physica*, 27, 1961, p. 337-341.

(3) R. MOLTZAU et I. M. KOLTHOFF, *J. Phys. Chem.*, 40, 1936, p. 637-643.

(4) E. S. RITTNER et J. H. SCHULMAN, *J. Phys. Chem.*, 47, 1943, p. 537-543.

Université Claude Bernard Lyon I,
Laboratoire de Chimie appliquée
et de Génie chimique,
E. R. A. C. N. R. S. n° 300,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de composés de coordination des halogénures du* Zn (II) *et du* Cd (II) *avec des bases organiques de Lewis par une méthode de déplacement.* Note (*) de M. **Prodrome B. Issopoulos**, transmise par M. Fernand Gallais.

Il est montré que le déplacement de l'éther des éthérates des halogénures de zinc et du cadmium par différentes bases azotées aromatiques constitue une bonne méthode générale pour la préparation des ammines correspondantes.

Les composés de coordination des halogénures du Zn (II) et du Cd (II) avec des bases organiques de Lewis, comme l'aniline, l'*o*-toluïdine, la *m*-xylidine et la pyridine, ont été préparés dans les dernières années du siècle passé [([1]) à ([9])] par une grande variété de méthodes utilisées encore aujourd'hui [([10]) à ([16])], en particulier dans les cas où l'on détermine des constantes physiques de ces composés [([17]) à ([21])].

Nous croyons que dans ce but, c'est-à-dire pour la mesure des constantes physiques, il peut être bon de préparer une série de composés par une même méthode et que la méthode proposée ([22]) dont la validité est générale remplit cette lacune.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE. — La méthode proposée est basée d'abord sur la solvatation des halogénures anhydres ZnX_2 et CdX_2 (où $X_2 = Cl_2, Br_2, I_2$) dans l'éther éthylique (Et_2O) et l'obtention des éthérates solubles;

(1) $$MX_2 + 2\,Et_2O \rightarrow MX_2.2\,Et_2O$$

et ensuite sur le déplacement de l'éther par la base organique B (où B = aniline, *o*-toluïdine, *m*-xylidine, pyridine) dans les éthérates obtenus :

(2) $$MX_2.2\,Et_2O + 2\,B \rightarrow MX_2.2\,B + 2\,Et_2O.$$

ZnF_2 et CdF_2 sont pratiquement insolubles dans l'éther éthylique et pour cela nous n'avons pas préparé les composés de coordination des fluorures.

MÉTHODE DE PRÉPARATION. — Les halogénures anhydres ont été dissous dans l'éther éthylique absolu en boîte à gants. La vitesse de cette réaction (1) était différente pour chaque halogénure. Ainsi, les éthérates des halogénures du zinc ont été formés plus vite que ceux du cadmium, la vitesse paraissant d'autre part proportionnelle au rayon ionique de l'halogène,

Après l'évaporation de l'éther éthylique en excès sous vide et à basse température, les éthérates ont été obtenus sous forme liquide et huileuse [réaction (1)].

Ensuite a lieu la phase finale de cette préparation : on utilise un ballon à trois tubulures comportant une ampoule à décanter et un agitateur dont la troisième ouverture est reliée, par l'intermédiaire de deux pièges successifs, à une pompe à vide. On introduit dans le ballon une quantité de la base organique en excès par rapport à la quantité théorique. L'ampoule à décanter contient l'éthérate d'halogénure du métal qui est ajouté goutte à goutte, sous agitation et chauffage léger (t = 40-45 °C). Il se produit alors une réaction exothermique accompagnée d'un dégagement de vapeurs blanches. Celles-ci se liquéfient essentiellement dans le premier piège, refroidi par un mélange de glace carbonique et

d'acétone; elles sont constituées d'éther éthylique qui se libère quantitativement suivant la réaction (2).

A la fin de la réaction, le liquide du ballon est devenu limpide et homogène. Il est transféré dans un cristallisoir qu'on place dans un dessiccateur à vide sur acide sulfurique concentré et après évaporation de la base organique en excès les composés de coordination cristallisent. Ces cristaux ont des formes différentes et sont séchés sous vide et sur acide sulfurique durant une durée de 10 à 15 jours. Le rendement est suffisamment élevé, et pour quelques-uns de ces composés dépasse 90 % (tableau).

TABLEAU

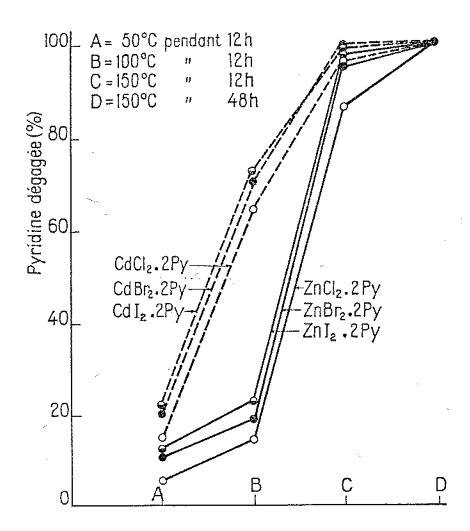
			Analyse			
			Cation		Anion	
N°	Composés de coordination	Rdt (%)	Calculé (%)	Trouvé (%)	Calculé (%)	Trouvé (%)
1.	$ZnCl_2$.2 An	92	20,77	20,85	21,98	21,20
2.	$ZnCl_2$.2 *o*-To	90	18,64	18,10	20,22	19,98
3.	$ZnCl_2$.2 *m*-Xy	91	17,26	17,70	18,73	18,40
4.	$ZnCl_2$.2 Py	93	22,20	22,14	24,08	23,98
5.	$ZnBr_2$.2 An	90	15,89	15,05	38,84	39,09
6.	$ZnBr_2$.2 *o*-To	89	14,87	14,10	36,36	37,06
7.	$ZnBr_2$.2 *m*-Xy	89	13,98	13,07	34,18	34,90
8.	$ZnBr_2$.2 Py	93	17,05	17,20	41,69	42,02
9.	ZnI_2.2 An	91	12,93	12,81	50,22	51,02
10.	ZnI_2.2 *o*-To	90	12,25	12,82	47,57	48,20
11.	ZnI_2.2 *m*-Xy	90	11,64	11,44	45,20	45,80
12.	ZnI_2.2 Py	93	13,69	13,94	53,16	53,98
13.	$CdCl_2$.2 An	85	30,41	30,97	19,19	18,89
14.	$CdCl_2$.2 *o*-To	84	28,27	27,89	17,83	17,22
15.	$CdCl_2$.2 *m*-Xy	84	26,40	26,00	16,66	16,04
16.	$CdCl_2$.2 Py	89	32,92	32,85	20,76	20,55
17.	$CdBr_2$.2 An	85	24,51	24,10	34,87	34,17
18.	$CdBr_2$.2 *o*-To	82	23,10	23,75	32,85	32,05
19.	$CdBr_2$.2 *m*-Xy	84	21,84	21,22	31,06	30,50
20.	$CdBr_2$.2 Py	89	26,12	26,14	37,13	37,20
21.	CdI_2.2 An	84	20,34	20,02	45,94	45,20
22.	CdI_2.2 *o*-To	85	19,36	19,85	43,72	43,00
23.	CdI_2.2 *m*-Xy	81	18,47	18,92	41,70	41,02
24.	CdI_2.2 Py	90	21,43	21,15	48,40	48,38

An : aniline; *o*-To : *o*-toluïdine; *m*-Xy : *m*-xylidine; Py : pyridine.

Ensuite a lieu l'analyse chimique de chacun des produits pour vérifier sa formule et sa pureté.

Les résultats obtenus pour les 24 composés de coordination ainsi préparés sont consignés dans le tableau I. Ils permettent d'attribuer à ces composés de coordination la formule générale : MX_2, 2B, formule qui a été vérifiée par la détermination cryoscopique du poids moléculaire de chacun de ces composés.

MESURES DE QUELQUES CONSTANTES PHYSIQUES. — Pour comparer les composés de coordination des halogénures du zinc et du cadmium avec la pyridine (Py) qui ont été préparés par la méthode proposée avec les mêmes composés de coordination préparés par les méthodes précédentes [(1) à (16)], nous procédons aux mesures de quelques constantes physiques de ces composés.



a. Point de fusion. — Les résultats de la détermination du point de fusion sont présentés ci-dessous :

Composé de coordination	Point de fusion (°C)	Composé de coordination	Point de fusion (°C)
$ZnCl_2.2\ Py$.........	205,8–206	$CdCl_2.2\ Py$.........	> 300
$ZnBr_2.2\ Py$.........	224,5–224,9	$CdBr_2.2\ Py$.........	> 300
$ZnI_2.2\ Py$..........	222,4–222,6	$CdI_2.2\ Py$..........	157,5–157,8

b. Spectres d'absorption dans l'ultraviolet. — Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet ont été déterminés sous une épaisseur de 10 mm, en solution dans l'alcool éthylique absolu à des concentrations variant de 1,0 à 10,0 µg/ml.

L'étude révèle les maximums suivants :

— Pour les composés : $ZnCl_2.2Py$, $ZnBr_2.2Py$, $CdCl_2.2Py$ et $CdBr_2.2Py$ un maximum à 252 nm.

— Pour le composé : $ZnI_2.2Py$ trois maximums à 254, 248 et à 240 nm.

— Pour le composé : $CdI_2.2Py$ un maximum à 240 nm.

Cette discordance observée pour les iodures à l'ultraviolet est aussi observée dans l'analyse de ces composés par rayons X.

Le fait que quatre composés ont le même maximum que la pyridine pure (252 nm) montre que la paire électronique disponible sur l'azote de la pyridine n'influe pas plus sur les électrons π de la pyridine lorsque celle-ci est coordonnée que lorsqu'elle est libre (23).

c. Spectres de diffraction des rayons X. — Les spectres de diffraction des rayons X des composés de coordination préparés par la méthode proposée s'accordent avec ceux des autres auteurs pour les mêmes composés [(24), (25)] et ils montrent que les composés de coordination de la pyridine ainsi préparés sont cristallisés dans des systèmes de basse symétrie.

d. Étude de la décomposition thermique. — Sous l'action permanente de la chaleur (150 °C pendant 48 h) les composés de coordination des halogénures du zinc et du cadmium avec la pyridine se décomposent totalement.

Cette décomposition s'accompagne d'un dégagement de la base organique, dont la vitesse est proportionnelle aux rayons ioniques des cations et des anions. Le diagramme que nous avons pu tracer (*fig.*) traduit les résultats de cette décomposition thermique.

La décomposition quantitative de ces composés se vérifie par l'analyse chimique des produits de décomposition, aussi que par spectrographie infrarouge du résidu solide où l'on ne décèle aucune trace de pyridine.

A remarquer toutefois que si les composés de coordination avec la pyridine étaient chauffés très rapidement ils pourraient atteindre le point de fusion sans aucune décomposition. Ce point peut s'expliquer facilement du fait que la décomposition thermique est une réaction du premier ordre et que le temps nécessaire pour que se décompose la moitié du composé de coordination est assez élevé au regard du temps nécessaire pour la mesure de son point de fusion.

(*) Séance du 5 novembre 1973.

(1) Gräffinghoff, *J. Pract. Chem.*, 95, 1865, p. 229.
(2) Tombeck, *Comptes rendus*, 124, 1897, p. 961.
(3) J. V. Dubsky et coll., *Coll. Czec. Chem. Comm.*, 1, 1929, p. 528.
(4) Leeds, *J. Amer. Chem. Soc.*, 3, 1881, p. 145.
(5) Lachowicz et coll., *Monatsh.*, 9, 1888, p. 510.
(6) F. Reintzenstein, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 18, 1899, p. 253.
(7) F. Reintzenstein, *Ann.*, 288, 1894, p. 273.
(8) R. Varet, *Comptes rendus*, 112, 1891, p. 622.
(9) R. Varet, *Comptes rendus*, 115, 1892, p. 465.
(10) R. B. Mason et coll., *J. Phys. Chem.*, 29, 1925, p. 1178.
(11) W. Hieber et coll., *Z. anorg. allgem. Chem.*, 196, 1931, p. 193.
(12) J. V. Dubsky et coll., *Sp. Pr. Fak. Marar. Univ.*, 196, 1934, p. 17.
(13) V. V. Lebedinskif et coll., *Dokl. Akad. Nauk. S. S. R.*, 94, 1954, p. 245.
(14) W. Hieber et E. Reindl, *Z. Elektrochem.*, 46, 1940, p. 556.
(15) H. Jurany, *Mikrochem.*, 29, 1941, p. 273.
(16) S. Prasad et coll., *J. Ind. Chem. Soc.*, 37, 1960, p. 344.
(17) G. E. Coates et D. Ridley, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 166.
(18) J. R. Allan et coll., *J. Chem. Soc.*, (A), 1966, p. 1031.
(19) Robin J. H. Clark et coll., *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 350.
(20) C. W. Frank et coll., *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 615.
(21) C. Postmus et coll., *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 2030.
(22) P. B. Issopoulos, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Université de Patras, Grèce, 1972.
(23) C. R. Noller, *Chemistry of Organic Compounds*, London, 1966, p. 736.
(24) R. Zannetti et coll., *Gazz. Chim. Ital.*, 90, 1960, p. 328.
(25) R. Zannetti, *Gazz. Chim. Ital.*, 90, 1960, p. 1428.

Laboratoire de Chimie minérale,
Université de Patras,
Patras, Grèce.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acylation de* (2 H) *furannones*-3. Note (*) de Mme **Suzanne Gelin** et M. **Alain Galliaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Les carbéthoxy-4 (2 H) furannones-3 sont acylées à l'oxygène par les chlorures d'acides. Les esters d'énols non substitués en 2 sont transposés en dérivés C acylés dont la structure est analogue à celle de l'isomaltol.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit la synthèse de (2 H) furannones-3 par acylation de composés β-dicarbonylés au moyen de chlorures d'acides α-chlorés ainsi que quelques-unes de leurs propriétés dont la transformation en acides tétroniques par action de OH^-. Récemment [2] des auteurs décrivent la même réaction comme originale sans tenir compte de notre antériorité.

Nous poursuivons l'étude de ces (2 H) furannones-3 et nous en décrivons ici l'acylation.

Les (2 H) furannones-3 (I) conduisent très facilement aux esters d'énols (II) correspondant aux hydroxy-3 furannes par chauffage avec des chlorures d'acides. Lorsque $R^1 = H$, ces acyloxy-3 furannes subissent la transposition de Friès en présence de chlorure d'aluminium pour donner des acyl-2 hydroxy-3 furannes (III), dont la structure est analogue à celle de l'isomaltol [3]. La RMN montre que ces composés se présentent uniquement sous forme énolique contrairement aux (2 H) furannones-3 (I) qui sont sous forme cétonique [[1], [4], [5]] :

$R = CH_3$ (*a*); C_6H_5 (*b*); $CH_3—CH=CH$ (*c*); $(CH_3)_2C=CH$ (*d*).

Avec le chlorure de crotonoyle (*c*) il y a cyclisation spontanée en (IV).

ESTERS D'ÉNOLS (II). — On porte à reflux jusqu'à cessation de dégagement de HCl un mélange de 0,1 mole de (I) et de 0,25 mole de chlorure d'acide (environ 2 h). On lave à l'eau, extrait à l'éther, sèche. Après distillation de l'éther le résidu est soit distillé, soit recristallisé.

(II *a*) *Acétyloxy*-3 *carbéthoxy*-4 *méthyl*-5 *furanne* : Rdt 94 %; litt. [4], $É_5$ 145°, n_D^{25} 1,470.

(II *b*) *Benzoyloxy*-3 *carbéthoxy*-4 *méthyl*-5 *furanne* : Rdt 60 %; F 62° (cyclohexane). Analyse : $C_{15}H_{14}O_5$, calculé %, C 65,69; H 5,15; trouvé %, C 65,54; H 5,06.

Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 234 nm (ε 12 300).

RMN ($CDCl_3$, δ.10^6/TMS) : 1,2 (3 H, *t*, J = 7); 2,55 (3 H, *s*); 4,28 (2 H, *q*, J = 7); 7,2 à 7,4 (3 H, *m*); 7,74 (1 H, *s*) 8,2 à 8,4 (2 H, *m*).

Infrarouge ($CHCl_3$, cm^{-1}) : 1 750, 1 715 et 1 620.

(II *c*) *Carbéthoxy*-4 *crotonoyloxy*-3 *méthyl*-5 *furanne* : Rdt 50 %; $É_{0,5}$ 128°, n_D^{23} 1,4912. Analyse : $C_{12}H_{14}O_5$, calculé %, C 60,50; H 5,92; trouvé %, C 60,29; H 5,91.

Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 247 nm (ε 3 700); 211 nm (ε 12 200).

RMN (CCl_4, δ.10^6/TMS) : 1,30 (3 H, *t*, J = 7); 1,97 (3 H, 4 pics, J^1 = 7, J^2 = 1,5); 2,52 (3 H, *s*); 4,23 (2 H, *q*, J = 7); 5,9 (1 H, *m*); 6,8 à 7,3 (1 H, *m*); 7,46 (1 H, *s*).

Infrarouge (CCl_4, cm^{-1}) : 1 720, 1 750, 1 780, 1 620 et 1 660.

(II *d*) *Carbéthoxy*-4 *méthyl*-5 β-*méthylcrotonoyloxy*-3 *furanne* : Rdt 60 %; $É_{0,5}$ 130°, n_D^{24} 1,4965. Analyse : $C_{13}H_{16}O_5$, calculé %, C 61,89; H 6,39; trouvé %, C 61,95; H 6,37.

Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 218 nm (ε 15 800).

RMN (CCl_4, δ.10^6/TMS) : 1,28 (3 H, *t*, J = 7); 1,97 (3 H, *d*, J = 1,5); 2,22 (3 H, *d*, J = 1,5); 2,52 (3 H, *s*); 4,22 (2 H, *q*, J = 7); 5,84 (1 H, *q*, J = 1,5); 7,55 (1 H, *s*).

Infrarouge (CCl_4, cm^{-1}) : 1 720, 1 760, 1 790, 1 630 et 1 660.

ACYL-2 HYDROXY-3 FURANNES (III). — On ajoute goutte à goutte une solution de 0,1 mole de (II) dans 20 cm^3 de CS_2 à une suspension de 0,3 mole d'$AlCl_3$ dans 30 cm^3 de CS_2 refroidie à 0°; après fin d'addition on maintient la température à 0° durant 1 h puis on porte à reflux 5 h. On distille le CS_2, ajoute de l'éther, hydrolyse avec HCl à 10 %, lave à l'eau, sèche et distille l'éther. Le résidu est lavé à l'hexane froid et recristallisé.

(III *a*) *Acétyl*-2 *carbéthoxy*-4 *hydroxy*-3 *méthyl*-5 *furanne* : Rdt 73 %; F 63° (eau, alcool, 75/25). Analyse : $C_{10}H_{12}O_5$, calculé %, C 56,60; H 5,70; trouvé %, C 56,46; H 5,60.

Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 280 nm (ε 12 000); 224 nm (ε 12 300).

RMN ($CDCl_3$, δ.10^6/TMS) : 1,42 (3 H, *t*, J = 7); 2,42 (3 H, *s*); 2,61 (3 H, *s*); 4,45 (2 H, *q*, J = 7); 8,85 (1 H, *s*).

Infrarouge ($CHCl_3$, cm^{-1}) : 3 100 à 3 600, 1 730, 1 695, 1 650, 1 630 et 1 610.

(III *b*) *Benzoyl*-2 *carbéthoxy*-4 *hydroxy*-3 *méthyl*-5 *furanne* : Rdt 50 %; F 115° (alcool). Analyse : $C_{15}H_{14}O_5$, calculé %, C 65,69; H 5,15; trouvé %, C 65,15; H 5,15.

Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 318 nm (ε 12 500); 256 nm (ε 9 500); 240 nm (ε 10 000).

RMN ($CDCl_3$, δ.10^6/TMS) : 1,38 (3 H, *t*, J = 7); 2,66 (3 H, *s*); 4,38 (2 H, *q*, J = 7); 7,3 à 7,7 (3 H, *m*); 8,1 à 8,3 (2 H, *m*); 9,9 (1 H, *s*).

Infrarouge ($CHCl_3$, cm^{-1}) : 1 720 et 1 615.

(III *d*) *Carbéthoxy*-4 *hydroxy*-3 *méthyl*-5, β-*méthylcrotonoyl*-2 *furanne* : Rdt 50 %; F 111° (cyclohexane). Analyse : $C_{13}H_{16}O_5$, calculé %, C 61,89; H 6,39; trouvé %, C 61,22; H 6,38.

Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 312 nm (ε 17 000); 258 nm (épaulement); 235 nm (ε 11 200); 209 nm (ε 11 200).

RMN ($CDCl_3$, $\delta . 10^6$/TMS) : 1,38 (3 H, *t*, J = 7); 2 (3 H, *s*); 2,3 (3 H, *s*); 2,65 (3 H, *s*); 4,38 (2 H, *q*, J = 7); 6,55 (1 H, *q*, J = 1,5); 9,25 (1 H, *s*).

Infrarouge ($CHCl_3$, cm^{-1}) : 1 700, 1 720, 1 610 et 1 660.

(IV) *Carbéthoxy*-3 *diméthyl*-2.5 *furo*-(3.2-*b*) *dihydro*-5.6 *pyrone*-7 : Rdt 25 %; F 152° (cyclohexane). Analyse : $C_{12}H_{14}O_5$, calculé %, C 60,50; H 5,92; trouvé %, C 60,00; H 6,07.

Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 285 nm (ε 12 200); 228 nm (ε 11 000); 209 nm (ε 11 700).

RMN ($CDCl_3$, $\delta . 10^6$/TMS) : 1,39 (3 H, *t*, J = 7); 1,58 (3 H, *d*, J = 7); 2,5 à 2,7 (5 H, *m*); 4,37 (2 H, *q*, J = 7); 4,8 (1 H, *m*).

Infrarouge (CHCl, cm^{-1}) : 1 730, 1 680 et 1 620.

(*) Séance du 19 novembre 1973.

(1) S. GELIN et A. GALLIAUD, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 897.
(2) D. DE RIJKE et H. BOELENS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 92, 1973, p. 731.
(3) B. E. FISHER et J. E. HODGE, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 776.
(4) R. E. ROSENKRANZ, K. ALLNER, R. GOOD, W. VON PHILIPSBORN et C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta*, 46, 1963, p. 1259.
(5) A. HOFMANN, W. V. PHILIPSBORN et C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta*, 48, 1965, p. 1322.

Département de Chimie organique,
Laboratoire de Chimie organique,
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Action de la tétrachloro o-benzoquinone sur des monophénols substitués.* Note (*) de MM. **Léon Denivelle** et **Huynh-Anh-Hoa**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de la tétrachloro *o*-benzoquinone sur le tritertiobutyl-2.4.6 phénol peut conduire à une *o*-arylènedioxycyclohexadiénone qui, au contact de pentafluorophénol, donne naissance à une aroxycyclohexadiénone, la tritertiobutyl-2.4.6 pentafluorophénoxy-4 cyclohexadiène-2.5 one-1. Dans les mêmes conditions opératoires, le ditertiobutyl-2.6 et le ditertiobutyl-2.6 bromo-4 phénols conduisent respectivement à la tétratertiobutyl-3.3'.5.5' diphénoquinone-4.4' et au di (bromo-1 ditertiobutyl-3.5 oxy-4 cyclohexadiène-2.5 yl-1). Suivant les conditions opératoires, avec le ditertiobutyl-2.6 méthyl-4 phénol on peut obtenir soit l'aroxycyclohexadiénone résultant de la duplication du radical ditertiobutyl-2.6 méthyl-4 phénoxyle, soit le ditertiobutyl-2.6 méthoxy-méthyl-4 phénol, soit encore le di (ditertiobutyl-3.5 hydroxy-4 phényl)-1.2 éthane ou la stilbène-quinone correspondante. Enfin, la tétrachloro *o*-benzoquinone oxyde le ditertiobutyl-2.6 méthoxy-méthyl-4 phénol en ditertiobutyl-3.5 hydroxy-4 benzaldéhyde.

Au cours de travaux récents, H. B. Becker [1] a étudié l'action sur des phénols substitués, d'une *p*-benzoquinone à potentiel d'oxydation élevé, la dichloro-2.3 dicyano-5.6 benzoquinone et obtenu des monoéthers mixtes, à la fois cyclohexadiénoniques et aromatiques.

Nous avons été amenés dans le même temps, dans un travail d'ensemble sur l'oxydation des phénols polysubstitués, à examiner l'action sur ceux-ci d'une *o*-benzoquinone, la tétrachloro *o*-benzoquinone [2].

Nous avons constaté que, dans le cas du tritertiobutyl-2.4.6 phénol, la tétrachloro *o*-benzoquinone **1** agissant en milieu d'alcool méthylique, à température ordinaire et sous atmosphère d'azote, conduit à une *o*-arylènedioxycylohexadiénone, la tétrachloro *o*-phénylènedioxy-4.4' di (tritertiobutyl-2.4.6 cyclohexadiène-2.5 one-1) **2** qui se forme à côté, entre autres, de tétrachloropyrocatéchol **3**.

O, O, Cl, Cl, Cl, Cl — **1** — et — OH — → — Cl, Cl, Cl, Cl, O, O, O, O — **2**

Analyse : $C_{42}H_{58}Cl_4O_4$, calculé %, C 65,63; H 7,56; Cl 18,47; trouvé %, C 65,70; H 7,20; Cl 18,90.

Ce composé, incolore, fond à 156°C; abandonné à la lumière il se colore petit à petit par suite d'une décomposition. Son spectre d'absorption dans l'infrarouge présente les vibrations caractéristiques du groupe C=O à 1 640-1 660 cm^{-1} et celle du pont éther à 1 240 cm^{-1}.

Au contact de pentafluorophénol, en milieu benzénique anhydre à température ordinaire, le groupe tétrachloro *o*-phénylènedioxy est remplacé par le groupe pentafluorophénoxy avec formation d'une tritertiobutyl-2.4.6 pentafluorophénoxy-4 cyclohexadiène-2.5 one-1, qui a été obtenue aussi par action de tritertiobutyl-2.4.6 (dichloro-2.3 dicyano-5.6 hydroxy-4 phénoxy)-4 cyclohexadiène-2.5 one-1 sur le pentafluorophénol ou par oxydation d'un mélange équimoléculaire de tritertiobutyl-2.4.6 phénol et de pentafluorophénol en milieu benzénique anhydre à température ordinaire, par le bioxyde de plomb ([3]) :

L'action de la tétrachloro *o*-benzoquinone sur des ditertiobutyl-2.6 phénols dont la position 4 est occupée par le groupe méthyle, l'atome d'hydrogène ou l'atome de brome, ne conduit pas aux *o*-arylènedioxycyclohexadiénones du type **2** mais à des produits résultant de la duplication de radicaux formés par déshydrogénation des phénols; la tétrachloro *o*-benzoquinone mise en œuvre est réduite en tétrachloropyrocatéchol.

C'est ainsi qu'on passe du ditertiobutyl-2.6 phénol à la tétratertiobutyl-3.3'.5.5' diphénoquinone-4.4' **4**, F 246°C, et du ditertiobutyl-2.6 bromo-4 phénol au di (bromo-1 ditertiobutyl-3.5 oxy-4 cyclohexadiène-2.5 yl-1) **5**, produits décrits par E. Müller et coll. ([4]). Le dernier composé, conservé en flacon de pyrex, à la lumière, perd petit à petit son brome et se transforme en diphénoquinone **4**.

En mettant en œuvre, dans le cas de ditertiobutyl-2.6 méthyl-4 phénol, 3 moles de phénol et 1 mole d'*o*-benzoquinone en milieu de tétrachlorure de carbone, on isole le di (ditertiobutyl-3.5 hydroxy-4 phényl)-1.2 éthane **6**, F 172°C, alors qu'en présence de 1 mole de phénol et de 1,5 mole d'*o*-benzoquinone, il se forme la tétratertiobutyl-3.3'.5.5' stilbènequinone-4.4' **7**, F 316°C ([5]).

Lorsque la réaction précédente s'effectue en milieu d'alcool méthylique, il se forme tout d'abord, par duplication de radical aroxyle, la ditertiobutyl-2.6 méthyl-4 (ditertiobutyl-2.6 méthyl-4 phénoxy)-4 cyclohexadiène-2.5 one-1 **8** ([1]). En prolongeant le temps de contact, il apparaît du ditertiobutyl-2.6 méthoxyméthyl-4 phénol **9**. Cet éther phénolique, au contact de nouvelles quantités d'*o*-benzoquinone, en milieu d'alcool méthylique est oxydé en ditertiobutyl-3.5 hydroxy-4 benzaldéhyde **10**.

(*) Séance du 19 novembre 1973.

([1]) H. D. Becker, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 982; 34, 1969, p. 1198 et 1203.
([2]) L. Denivelle et Huynh-Anh-Hoa, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 475.
([3]) Huynh-Anh-Hoa, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1973.
([4]) K. Ley, E. Müller, R. Mayer et K. Scheffler, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 2670.
([5]) C. D. Cook, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 261; R. F. Moore et W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 243; S. L. Cosgrove et W. A. Waters, *Ibid.*, 1951, p. 388.

Conservatoire National des Arts et Métiers,
Laboratoire de Chimie textile
et tinctoriale,
292, *rue Saint-Martin,*
75003 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Introduction d'un groupement sélénié ou soufré par substitution nucléophile en série benzénique.* Note (*) de MM. **Léopold Laitem** ([1]), **Léon Christiaens** et **Marcel Renson** ([2]), présentée par M. Georges Champetier.

Dans son introduction sur la *Substitution nucléophile hétéroaromatique*, G. Illuminati ([3]) remarque que deux classes de composés présentent une importance spéciale pour faciliter la substitution nucléophile en série aromatique : les dérivés nitrés et les composés hétérocycliques.

Cependant, J. R. Beck ([4]) a obtenu récemment des dérivés du benzo-(*b*) thiophène à partir de thioglycolate d'éthyle par substitution du NO_2 d'*o*-nitrobenzaldéhydes et d'*o*-nitrobenzonitriles, montrant ainsi que dans certains cas, d'autres groupements tels le groupement formyle ou nitrile peuvent jouer un rôle d'activation. Toutefois, Beck n'a observé aucune réaction avec les dérivés halogénés correspondants, tels les *o*-halogéno-benzaldéhydes.

Il était intéressant pour nous d'envisager la possibilité d'introduire directement un groupement sélénié en ortho d'un carbonyle aromatique par substitution d'un groupement partant bien choisi.

Dans l'étude des hétérocycles dérivés du benzo-(*b*) sélénophène en effet, une des synthèses les plus aisées de cet hétérocycle ([5]) passe par un intermédiaire sélénié de base, l'*o*-méthylsélénobenzaldéhyde, dont la préparation exige jusqu'à présent un nombre élevé d'étapes ([6]).

Nous avons donc étudié dans ce travail la réactivité de différents substituants en ortho du groupement formyle benzénique (halogène, dérivé nitré, mésylate, tosylate) vis-à-vis du nucléophile CH_3Se^- [obtenu par neutralisation exacte de CH_3SeH ([7]) par KOH ou EtO^-] et d'autres nucléophiles séléniés ou sulfurés.

L'étude a montré que le choix du solvant est très important. C'est le diméthylformamide qui donne les meilleurs résultats, et c'est au sein de ce solvant qu'ont été réalisées les réactions décrites dans ce travail.

a. INFLUENCE DE LA NATURE DU GROUPEMENT PARTANT. — Une étude quantitative réalisée sur les *o*-halogénobenzaldéhydes et le nucléophile CH_3Se^- a montré que la réaction est d'ordre 1 par rapport au substrat et d'ordre 1 par rapport au nucléophile. De plus, dans ces mêmes substrats, l'étude quantitative a permis de montrer la séquence de réactivité suivante :

$$Br \simeq F > I > Cl.$$

La réaction du chloro-2 iodo-6 benzaldéhyde donne d'ailleurs principalement le chloro-2 méthylsélèno-6 benzaldéhyde (rapport de substitution I/Cl = 9/1, rendement global : 70 %).

La séquence est différente de celle trouvée pour les *p*-nitrohalogénobenzènes vis-à-vis de l'ion CH_3O^- ([8]) ($F \gg Cl > Br > I$).

Cette perturbation n'est cependant pas exceptionnelle : Manly ([9a]) notamment donne l'ordre $I > Br > Cl$ dans les substitutions d'halogéno-2 furannes par la pipéridine. De plus, dans l'action de CH_3S^- sur les mêmes *p*-nitrohalogénobenzènes, l'ordre est le suivant : $F \gg Br > I > Cl$ ([9b]).

La conformation des aldéhydes n'est de toute façon pas en cause puisqu'on a montré récemment par RMN que les quatre *o*-halogénobenzaldéhydes ont la conformation *trans* ([10]).

Nous avons montré également quantitativement que le parachlorobenzaldéhyde réagit nettement plus vite que son isomère ortho. Cette séquence va dans le même sens que les travaux de Bennett sur les chloronitrobenzènes ([11]) et de G. Illuminati sur les chloroquinoléines ([12]).

En confirmation, le dichloro-2.4 benzaldéhyde donne, avec un rendement global de 70 %, le chloro-2 méthylséléno-4 benzaldéhyde dans un rapport 9/1 par rapport à son isomère de substitution en 2. La position de substitution a été confirmée par RMN : le dérivé de substitution du dichloro-2.4 benzaldéhyde présente 1 méthyle [$\delta (CH_3)$: $2{,}36.10^{-6}$ (CCl_4-HMDS) et J ($Se^{77}-H$) : 12,4 Hz] : ces valeurs correspondent très bien à celles du méthylséléno-4 benzaldéhyde : $\delta (CH_3)$: $2{,}30.10^{-6}$ et J ($Se^{77}-H$) : 11,9 Hz; par contre, elles s'écartent nettement des caractéristiques du méthylséléno-2 benzaldéhyde : $\delta (CH_3)$: $2{,}05.10^{-6}$, J ($Se^{77}-H$) : 15,0 Hz.

A partir de 0,1 mole d'aldéhyde halogéné, les rendements obtenus sont de 50 % en produit distillé, y compris avec l'*o*-chlorobenzaldéhyde, le moins réactionnel. En travaillant sur 1 mole d'*o*-chlorobenzaldéhyde, le rendement a pu être porté à 80 %, en raison des pertes moindres par distillation. Les halogènes constituent le seul groupement partant vraiment acceptable dans cette réaction : les rendements obtenus à partir d'autres groupements sont :

o-nitrobenzaldéhyde (substitution $NO_2 \rightarrow SeCH_3$ = 0 % = réaction de Cannizzaro);

p-nitrobenzaldéhyde : 10 %; mésylate du salicylaldéhyde : 5 %.

b. Influence de la nature du groupement C=O. — Une réaction de substitution du même type par CH_3Se^- a pu être réalisée à partir de 0,1 mole des composés suivants : *o*-chloroacétophénone : Rdt 50 % (81 % sur 1 mole); *o*-chlorobenzonitrile : 40 %; *o*-chlorobenzoate d'éthyle : 52 % (en utilisant l'éthylate sodique pour salifier le méthylsélénol); 25 % en utilisant KOH; *o*-chlorobenzophénone : 10 %; *o*-chlorobenzoyl-acétate d'éthyle : 10 %; *o*-nitrobenzoate d'éthyle : 20 %; nitro-3 phtalimide : 75 % en méthylséléno-3 phtalimide; tosylate de l'hydroxy-3 éthoxy-carbonyl-2 benzo-(*b*) sélénophène : 25 % (isolé sous forme de l'acide après saponification). L'*o*-nitroacétophénone a conduit à une réaction de destruction violente.

c. Influence de la nature du nucléophile. — Le nucléophile $PhSe^-$ n'a donné une substitution que sur le groupement nitro de la nitro-3 phtalimide (Rdt : 42 % en phénylséléno-3 phtalimide).

L'action du sélénocyanate de potassium sur l'*o*-chlorobenzaldéhyde n'a donné aucune trace de substitution après 48 h à reflux.

Enfin, le méthylthiolate réagit également, mais plus lentement que le méthylsélénolate. Le rendement en *o*-méthylthiobenzaldéhyde à partir de 0,1 mole d'*o*-chlorobenzaldéhyde est de 40 % (sur 1 mole : 50 %).

Toutes les réactions sont réalisées à la température ordinaire sous agitation, en additionnant goutte à goutte le substrat à la solution du nucléophile dans le diméthyl-formamide. Les temps de réaction varient suivant la nature du substrat, mais ne dépassent pas 24 h. Les substances déjà connues ont été identifiées par comparaison avec un échantillon de structure certaine.

Les composés nouveaux sont les suivants :

	F (°C)
Méthylséléno-3 phtalimide	244
Phénylséléno-3 phtalimide	207
Chloro-2 méthylséléno-4 benzaldéhyde	82
Dinitro-2.4 phénylhydrazone	204
Chloro-2 méthylséléno-6 benzaldéhyde	88
Tosylate de l'hydroxy-3 éthoxycarbonyl-2 benzo-(*b*) sélénophène	161

Leur structure est confirmée par analyse et résonance magnétique nucléaire.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

(1) Aspirant du Fonds national de la Recherche scientifique.

(2) Avec la collaboration technique de M. Émile Flies.

(3) G. Illuminati, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 3, 1964, p. 285.

(4) J. R. Beck, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 3224.

(5) A. Ruwet et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 79, 1970, p. 75.

(6) A. Ruwet et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 78, 1969, p. 71.

(7) Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, IX, 1955, p. 952.

(8) (*a*) A. L. Beckwith, J. Miller et G. D. Leahy, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3552; (*b*) D. Clark et D. Kilcast, *Tetrah.*, 27, 1971, p. 4367.

(9) (*a*) D. G. Manly et E. D. Amtutz, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 133; (*b*) J. Andose, A. Rauk, R. Tang et K. Mislow, *Int. J. sulfur Chem.*, (A), 1, 1971, p. 66.

(10) N. Smith, D. Deavenport et A. Ihrig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 1959.

(11) J. F. Bunnett et R. F. Snipes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5422.

(12) G. Illuminati et G. Marino, *Tetrahedron Lett.*, 1963, p. 1055.

Université de Liège,
Laboratoire de Chimie organique,
Institut de Chimie,
1 *bis, quai Roosevelt,*
4000 *Liège, Belgique.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de l'amino-7 aza-2 fluorène et de son dérivé* N-*acétylé*. Note (*) de Mme **Odette Périn-Roussel** et M. **Pierre Jacquignon**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction simultanée des groupements NO_2 et C=O de la nitro-7 aza-2 fluorénone conduit à l'amino-7 aza-2 fluorène aisément transformé en son dérivé N-acétylé.

L'examen du pouvoir cancérogène de l'amino-2 fluorène (I *a* : R = R' = H) [(1), (2)] et surtout de l'acétamino-2 fluorène (I *b* : R = $CO-CH_3$; R' = H) a suscité de nombreux travaux.

Ce dernier composé a été administré de diverses façons, voie orale en particulier et les tumeurs induites sont apparues dans des sites multiples [(3), (4), (5)]. Cependant au cours des dernières années les concepts relatifs à la structure du produit réellement actif ont considérablement évolué : des produits de transformation de la substance administrée ont été isolés, identifiés, synthétisés et testés. Il a ainsi été avancé que le N-hydroxy N-acétylamino-2 fluorène (I *c* : R = $CO-CH_3$; R' = OH) (6), était un métabolite («proximate») de (I *b*) au même titre que le N-acétoxy N-acétylamino-2 fluorène (I *d* : R = $CO-CH_3$; R' = CO_2-CH_3) (7) et surtout l'ester sulfurique acide de (I *c*) (8) considérés comme les formes actives ultimes («ultimate») de (I *b*) dans le foie de rat. Pour notre part nous avons constaté que l'introduction d'un atome d'azote dans une molécule modifie les propriétés biologiques en regard des structures initiales comme ce fut le cas pour les benzocarbolines (9) et les benzopyridocarbazoles (10) dotés d'activités différentes de celle des carbazoles analogues. Au vu de ces considérations il nous a paru opportun de synthétiser l'amino-7 aza-2 fluorène (II *a* : R = NH_2) et N-acétylamino-7 aza-2 fluorène (II *b* : R = $NH-CO-CH_3$) pour évaluer et comparer leurs pouvoirs oncogènes avec ceux de (I *a*) et (I *b*).

Pour ce faire, nous avons tout d'abord préparé l'aza-2 fluorénone (V *a* : R = H) selon la technique de Fuson et Miller (11); la cétone (III : Ar = mésityle) traitée par C_6H_5MgBr donne, *via* un dérivé dihydro, (IV : Ar = mésityle) qui est cyclisé en (V *a* : R = H) par l'acide polyphosphorique. Cette dernière cétone a été nitrée d'après une technique que Petrow (12) avait appliquée à son homologue diméthylé en 1,3, ce qui a fourni la nitro-7

axa-2 fluorénone (V *b* : R = NO_2) elle même réduite selon Clemmensen en amino-7 aza-2 fluorène (II *a*); le traitement de cette amine par l'anhydride acétique a permis d'isoler (II *b*).

Aza-2 fluorénone (V *a* : R = H) préparée d'après la technique de ([11]) légèrement modifiée (4 g de IV, 70 g d'APP, chauffage 1 h 30 mn à 190°) a été isolée sous forme de paillettes brillantes jaune pâle. Rdt 62 %, F 157°.

Litt. ([11]), F 156,5°; Rdt 48 %; ([13]), F 130°.

Nitration de (V : R = H) : Selon une procédure inspirée de ([12]) 420 mg d'aza-2 fluorénone sont dissous dans 2,5 ml de H_2SO_4; en maintenant la température à 0°, on ajoute lentement 250 mg de KNO_3. On laisse le mélange revenir à température ordinaire puis on le porte 1 h au bain-marie bouillant. La solution, orangée refroidie est versée sur la glace puis alcalinisée par NH_4OH. Le précipité est recristallisé dans l'éthanol : ce qui donne la présumée *nitro*-7 *aza*-2 *fluorénone* (V : R = NO_2) sous forme d'aiguilles brillantes jaune pâle : F 210-211°; Rdt 70 %. ($C_{12}H_6N_2O_3$: 226,18; calculé %, C 63,7; H 2,6; N 12,3; trouvé %, C 63,6; H 2,7; N 12,3.)

Spectre de masse m/e = 226.

Amino-7 aza-2 fluorène (II *a*) : 350 mg du dérivé nitré précédent sont dissous dans 50 ml de HCl (*d* : 1,19); on ajoute la quantité nécessaire d'amalgame de zinc et porte 4 h à ébullition; un léger précipité noir est éliminé à chaud puis on laisse refroidir et alcalinise. Après filtration et recristallisation dans le benzène (II *a*) se présente en fines aiguilles brillantes jaune pâle : Rdt 80 %; F 219-220° (décomposition : 195°). ($C_{12}H_{10}N_2$: 182,21; calculé %, C 79,1; H 5,5; N 15,3; trouvé %, C 79,2; H 5,5; N 15,1.)

Spectre RMN ($CDCl_3$) : H_1 singulet à 517 Hz; H_3 doublet à 507 Hz (J 3,4 = 5,5 Hz); H_5 doublet à 456 Hz (J 5,6 = 8,5 Hz); H_4 doublet à 447 Hz; H_8 multiplet à allure de singulet à 412 Hz; H_6 double doublet à 402 Hz (J 6,8 = 2 Hz); CH_2 singulet à 230 Hz; NH_2 singulet élargi à 235 Hz.

Ce spectre est en accord avec la structure proposée (le NH_2 en position 7), ce qui par récurrence confirme que la nitration préalable s'était faite sur le sommet 7.

Spectre de masse m/e = 182.

Picrate de (II *a*) : F 231°, microcristaux orangé (orthodichlorobenzène).

N-Acétylamino-7 aza-2 fluorène (II *b*) : 100 mg de (II *a*) dans 10 ml d'acide acétique et 1 ml d'anhydride acétique sont chauffés légèrement quelques instants. Après alcalinisation et filtration on cristallise dans l'éthanol : monocristaux jaunes brillants, F 367-368° (sublimation en longues aiguilles vers 240°). Rdt quantitatif. ($C_{14}H_{12}N_2O$: 224,25; calculé %, C 74,9; H 5,3; N 12,4; trouvé %, C 74,6; H 5,2; N 12,4.)

Spectre de masse m/e 224.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

(1) F. Bielchowsky, *Brit. J. Exper. Med.*, 25, 1944, p. 1.
(2) A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï, R. Royer, G. Rudali et F. Zajdela, *C. R. Soc. Biol.*, 142, 1948, p. 481.
(3) R. H. Wilson, F. Deeds et A. J. Cox, *Cancer. Research*, 1, 1941, p. 595.
(4) E. C. Armstrong et G. M. Bonser, *J. Pathol. and Bact.*, 59, 1947, p. 19.
(5) P. N. Harris, *Cancer Research*, 7, 1947, p. 88.
(6) J. A. Miller, *Cancer Research*, 30, 1970, p. 559.

([7]) P. D. LOTLIKAR, C. C. IRVING, E. C. MILLER et J. A. MILLER, *Proc. Amer. Assoc. Cancer Research*, 8, 1967, p. 42.

([8]) E. C. MILLER et J. A. MILLER, in *Molecular Biology of Cancer* (H. BUSCH éd.), Academic Press (sous presse).

([9]) A. LACASSAGNE, N. P. BUU-HOÏ, F. ZAJDELA, P. JACQUIGNON, O. PÉRIN-ROUSSEL, F. PÉRIN et J. P. HOEFFINGER, *Comptes rendus*, 271, série D, 1970, p. 1474.

([10]) A. LACASSAGNE, N. P. BUU-HOÏ, F. ZAJDELA, P. JACQUIGNON et F. PÉRIN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 818.

([11]) R. C. FUSON et J. A. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3477.

([12]) V. PETROW, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 888.

([13]) W. H. MILLS, W. H. PALMER et M. G. TOMKINSON, *J. Chem. Soc.*, 1924, p. 263.

Institut de Chimie des Substances naturelles,
C. N. R. S.,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet de sel sur la position d'équilibre phénate-phénol dans des solutions méthanoliques de méthylate de sodium.* Note (*) de Mme **Hélène Ginsburg** et Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude par ultraviolet de l'équilibre phénol-phénate dans le méthanol montre que, pour une même concentration en méthylate de sodium, la proportion de phénol transformé en phénate augmente en présence de sels de sodium et que cet effet de sel est spécifique. On démontre ainsi que la basicité apparente du milieu, c'est-à-dire la fonction H_-, pour l'indicateur phénol, croît par addition de ces sels.

Dans le cas de plusieurs réactions effectuées dans le méthanol dont le stade lent unimoléculaire (*b*) est précédé d'un équilibre acide-base (*a*), il a été montré que l'addition de sels alcalins chimiquement inertes provoque un accroissement de la constante de vitesse de la réaction, à condition, cependant, que la charge négative de l'anion intermédiaire A^- soit délocalisée [(1), (2), (3)] :

(*a*) $$A-H+CH_3O^- \underset{}{\overset{\text{rapide}}{\rightleftarrows}} A^-+CH_3OH,$$

(*b*) $$A^- \xrightarrow{\text{lent}} \text{produit.}$$

Il a été montré, en outre, que cet effet de sel est spécifique puisque le degré d'accélération varie considérablement en fonction non seulement de la concentration, mais aussi de la nature de l'électrolyte ajouté.

Nous avons attribué cette accélération à l'augmentation, en présence de sels, de la constante K_c du prééquilibre (*a*), c'est-à-dire, à l'augmentation de la basicité apparente du milieu.

En effet, si l'on relie la constante apparente K_c à la constante thermodynamique vraie, K_T on obtient

$$K_c = \frac{[A^-][CH_3OH]}{[AH][CH_3O^-]} = K_T \frac{\gamma_{AH}\gamma_{CH_3O^-}}{\gamma_{A^-}\gamma_{CH_3OH}}.$$

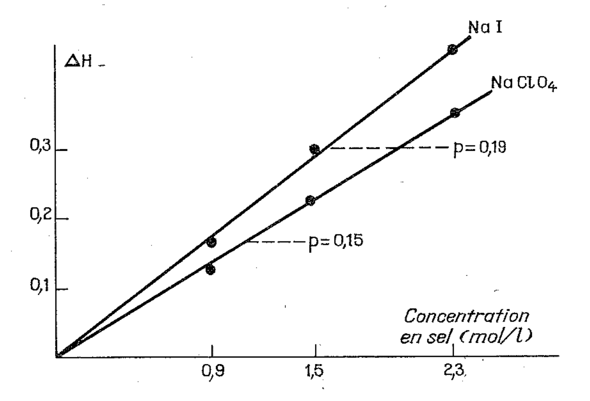
Il s'ensuit que K_c est fonction des rapports des coefficients d'activité des entités qui constituent l'équilibre; ce rapport varie en fonction du milieu, par conséquent, d'après l'hypothèse avancée, ce rapport doit croître en présence des sels étudiés.

C'est aussi à l'augmentation de la basicité apparente du milieu qu'a été attribué l'accroissement par les sels du rendement en $C_6H_5OCH_3$ au détriment de celui de CH_3OCH_3 lors de l'action de CH_3I sur une solution méthanolique de C_6H_5ONa (4). En effet, en raison de la très faible acidité du phénol dans le méthanol (pK_a = 14,1 à 25°), le phénate de sodium donne lieu à l'équilibre suivant :

(*c*) $$C_6H_5OH+CH_3O^- \rightleftarrows C_6H_5O^-+CH_3OH.$$

Or, la charge négative de l'anion $C_6H_5O^-$ est beaucoup plus délocalisée que celle de CH_3O^-, de ce fait, si l'hypothèse que nous avons avancée est juste, l'addition de sel doit provoquer un déplacement de cet équilibre vers la droite.

Afin de vérifier si tel est effectivement le cas nous avons effectué par ultraviolet une étude de cet équilibre en absence et en présence de quelques sels de sodium. Voici comment nous avons opéré. Ayant une concentration fixe en phénol ($3,5.10^{-4}$ $M.l^{-1}$) nous mesurons pour une concentration donnée en CH_3ONa (celle-ci varie de 14.10^{-4} à 69.10^{-4} M), en absence et en présence de sel, l'absorption à 290 nm. A cette longueur d'onde le phénate de sodium présente un λ_{max}, alors que les sels utilisés n'absorbent pas et que l'absorption du phénol est négligeable. Il s'ensuit que la densité optique que nous mesurons correspond à l'absorption du phénate, elle est donc proportionnelle à la quantité de phénol transformée en phénate. Celle correspondant à la transformation totale du phénol en phénate a été déterminée par la méthode de Stearns et Wheland [(5), (6)]. Cette détermination a été effectuée pour chacune des solutions étudiées, car nous avons constaté que le coefficient d'extinction moléculaire, ε, du C_6H_5ONa croît légèrement en présence



de forte concentration en sel. Ainsi, dans le méthanol, en absence de sel, ε = 2 500 alors qu'en présence de NaI (2,3 $M.l^{-1}$), ε = 2 600.

Les résultats obtenus, exprimés en pourcentage de phénol transformé en phénate sont consignés dans le tableau.

TABLEAU

Proportion de phénol transformé en phénate
exprimée en pourcentage; [phénol] : $3,5.10^{-4}$ $M.l^{-1}$

CH_3ONa ($\times 10^4$)	Sans sel	NaBr 0,9	NaI 0,9	$NaClO_4$ 0,9	NaI 1,5	$NaClO_4$ 1,5	NaI 2,3	$NaClO_4$ 2,3
0..........	0	0	0	0	0	0	0	0
14..........	32,0	38,4	39,8	39,3	46,0	45,1	53,5	51,1
28..........	48,9	56,0	58,6	58,4	66,8	63,4	72,6	68,8
42..........	59,7	66,0	68,6	67,2	74,7	72,3	80,3	77,1
56..........	66,5	72,6	74,6	72,9	79,8	77,2	84,5	81,3
69..........	71,5	76,3	78,3	77,2	83,6	81,1	87,4	84,4

Les concentrations sont exprimées en $M.l^{-1}$.

Ils montrent que, pour une concentration donnée en CH_3ONa, la proportion du phénol transformé en phénate est augmentée par addition de sel, c'est-à-dire que l'équilibre (*c*) est déplacé à droite. Cet effet de sel est spécifique puisqu'il varie avec la nature du sel.

Au moyen de ces mesures nous avons déterminé les variations de la fonction d'acidité H_- de Hammett (7) dans le méthanol par addition de sel : cette fonction est définie, pour l'indicateur phénol, par la relation suivante :

$$H_- = pK_{C_6H_5OH} + \log\frac{[C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]}$$

et partant :

$$\Delta H_- = \Delta\log\frac{[C_6H_5O^-]}{[C_6H_5OH]}$$

en portant ΔH_- en fonction de la concentration en sel, pour une même concentration en méthylate, on obtient une droite et, pour un sel donné, la pente de cette droite est sensiblement la même, quelle que soit la concentration en méthylate pour laquelle ces mesures ont été faites.

On constate (*voir* figure) que la pente, P, de cette droite est plus importante pour NaI (P = 0,19) que pour $NaClO_4$ (P = 0,15). Cet effet spécifique de l'anion est très probablement dû à une diminution plus grande de l'activité du méthanol par les ions I^- que par les ions ClO_4^-. En effet, il découle de ce que l'on sait de la solvatation par liaison hydrogène que la solvatation par le méthanol des anions I^- est plus importante que celle des ions ClO_4^- [(8), (9)]. Tous les résultats obtenus vérifient pleinement les hypothèses que nous avons avancées antérieurement (10).

(*) Séance du 12 novembre 1973.

(1) J. Baliarda et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 582.

(2) H. Ginsburg, G. Le Ny, B. Tchoubar et N. Tournois, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 339.

(3) H. Ginsburg, G. Le Ny, G. Née et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1415.

(4) H. Ginsburg, F. Guibe et G. Née, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4590.

(5) R. S. Stearns et G. W. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2025.

(6) R. Shaal et G. Lambert, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 1151.

(7) La fonction d'acidité H_- permet, rappelons-le, de mesurer l'aptitude que présente une solution d'une base chargée négativement d'ioniser un acide faible et électriquement neutre.

(8) R. F. Hudson et G. Moss, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 2982.

(9) F. Madaule-Aubry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1456.

(10) Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un programme de recherches correspondant au contrat DGRST n° 7270770.

Groupe de Recherche n° 12,
C. N. R. S.,
2, *rue Henri-Dunant*,
94320 *Thiais*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de composés acétyléniques par déshydrohalogénation à l'aide d'hydroxyde de benzyltriméthylammonium (triton* B). Note (*) de

M. **Alain Gorgues**, présentée par M. Henri Normant.

L'hydroxyde de benzyltriméthylammonium en solution organique constitue un très bon agent de déshydrohalogénation pour accéder aux composés acétyléniques. On compare son action à celle des bases usuelles. L'étude porte sur les dérivés halogénés :

p-X—C_6H_4—CCl_2—CH_3 + p-X—C_6H_4—CCl=CH_2 (X = Cl, Br);
CBr_2=CH—R [R = CH $(OEt)_2$, C_6H_5, p-NO_2—C_6H_4, CCl_2=CCl];
C_6H_5—C≡C—CH=CI—CO—Me; p-X—C_6H_4—CH=CBr—CO_2Me (X = H, NO_2).

Dans les deux derniers cas, la débromhydratation précède la saponification ce qui permet l'obtention des esters α-acétyléniques.

En raison de leurs propriétés basiques, les hydroxydes d'ammonium quaternaire ont souvent été utilisés comme catalyseurs de réactions d'oxydation on de condensation. Ils ont été également utilisés, mais beaucoup moins fréquemment, comme « catalyseurs par transfert de phase » ([1]) lors de réactions de déshydrohalogénation en *milieu hétérogène*, par des solutions *aqueuses* de NaOH ou de KOH, de dérivés halogénés en oléfines ou d'haloformes en dihalogénocarbènes, par exemple :

$$C_6H_5-O-CF_2-CHCl_2 \xrightarrow{\text{KOH+triton B}} C_6H_5-O-CF=CCl_2 \quad ([2])$$

$$CH_2Cl-CHCl-CH=CH_2 \xrightarrow{\text{NaOH}+R_4NX} CH_2=CCl-CH=CH_2 \quad ([3])$$

$$>C=C< + CHX_3 \xrightarrow{\text{NaOH}+R_4NX} >C\overset{CX_2}{—}C< \quad [([1]), ([4]), ([5])]$$

le véritable agent de déshydrohalogénation est l'hydroxyde d'ammonium quaternaire $R_4N^+OH^-$ soluble dans la phase organique et régénéré à partir de son sel dans la phase aqueuse [*voir* également ([6])].

On a par ailleurs proposé pour la préparation de divers composés *éthyléniques* par déshydrohalogénation en *milieu homogène*, divers sels d'ammonium quaternaire tels que l'acétate de tétraméthylammonium ([7]), le mésitoate de benzyltriméthylammonium ([8]) et surtout le diméthylphosphate de tétraméthylammonium [([9]), ([10]), ([11])].

Nous avons trouvé qu'il était possible d'étendre ces dernières méthodes à la préparation de composés *acétyléniques* si l'on remplaçait ces sels par un hydroxyde tel que le triton B (hydroxyde de benzyltriméthylammonium) en solutions benzénique ou pyridinique. Ce mode de préparation présente un intérêt évident lorsque, en raison de la présence d'autres groupements fonctionnels, la déshydrohalogénation par les bases classiques n'est pas utilisable : c'est le cas, par exemple, pour la déshydrohalogénation des cétones R—CH=CX—CO—R′ en cétones α-acétyléniques dont l'étude fera l'objet d'une prochaine publication. Dans les autres cas, la méthode permet souvent une nette amélioration du rendement comme le montrent les quelques résultats suivants relatifs à la préparation d'acétyléniques variés (*voir* tableau).

TABLEAU

Déshydrohalogénations par le triton B

Dérivé halogéné de départ	Produit obtenu	Rdt (%)	Conditions	Litt.
p-Cl—C_6H_4—CCl_2—CH_3 + p-Cl—C_6H_4—CCl=CH_2	p-Cl—C_6H_4—C≡C—H	45-50	C_6H_6, 70°, 30 mn	(12)
p-Br—C_6H_4—CCl_2—CH_3 + p-Br—C_6H_4—CCl=CH_2	p-Br—C_6H_4—C≡C—H	60-65	C_6H_6, 70°, 30 mn	(12)
CCl_2=CCl—CH=CBr_2	CCl_2=CCl—C≡CBr	65-70	C_6H_6, 10°, 10 mn	(13)
CBr_2=CH—CH $(OEt)_2$	BrC≡C—CH $(OEt)_2$	80-85	C_6H_6, 60°, 10 mn	(12)
C_6H_5—CH=CBr_2	C_6H_5—C≡CBr	70	C_6H_6, 10°, 10 mn	(12)
p-NO_2—C_6H_4—CH=CBr_2	p-NO_2—C_6H_4—C≡CBr	85	C_6H_6, 10°, 10 mn	(12)
C_6H_5—CH=CBr—CO_2Me	C_6H_5—C≡C—CO_2Me	45-50	toluène, pyridine 10°, 15 mn	(14)
p-NO_2—C_6H_4—CH=CBr—CO_2Me	p-NO_2—C_6H_4—C≡C—CO_2Me	60-65	toluène, pyridine 10°, 15 mn	(15)
C_6H_5—C≡C—CH=CI—CO—Me	C_6H_5—$(C≡C)_2$—CO—Me	60-65	C_6H_6, 10°, 1 mn	(16)

1. PRÉPARATION DE p-X—C_6H_4—C≡CH (X = Cl, Br). — D'après Vo Quang Yen (17), l'enlèvement de HCl des produits de chloration par PCl_5 de la p-chloro et de la p-bromo-acétophénone ne se fait avec de bons rendements (61 à 77 %) qu'à la condition d'utiliser $NaNH_2$ dans l'ammoniac liquide. La potasse alcoolique à reflux ou même l'amidure de sodium dans l'essence à 160° ne conduit aux arylacétylènes qu'avec des rendements médiocres (30 %). Nous avons pu porter les rendements à 45-50 % (X = Cl) et 60-65 % (X = Br) en traitant le mélange de dérivés chlorés (dosés par RMN) avec un excès de triton B (5 %) dans le benzène à 70° pendant 30 mn.

2. CAS DE CCl_2=CCl—C≡CBr. — La débromhydratation est nettement plus rapide même à 10° (Rdt 70 % au bout de 10 mn), qu'avec la potasse méthanolique (57,5 %) après 20 mn de chauffage à reflux (13).

3. CAS DE CBr≡C—CH $(OEt)_2$. — Avec la potasse alcoolique des rendements analogues ne sont obtenus qu'après 45 mn de chauffage à reflux (12) au lieu de 10 mn à 60°.

4. CAS DE p-X—C_6H_4—C≡CBr (X = H, NO_2). — Ces dérivés peuvent être préparés à partir des aldéhydes benzoïque et p-nitrobenzoïque en utilisant le triphényldibro-mométhylènephosphorane [(13), (18)] :

$$p\text{-X}-C_6H_4-CHO \xrightarrow{(C_6H_5)_3P=CBr_2} p\text{-X}-C_6H_4-CH=CBr_2 \xrightarrow{-HBr} p\text{-X}-C_6H_4-C\equiv CBr.$$

Cette méthode est beaucoup plus simple que celles antérieurement décrites pour le p-nitrophénylbromoacétylène qui nécessitaient la préparation préalable puis la dégradation de l'acide (12) ou de l'aldéhyde (19) p-nitrophénylpropiolique et enfin la bromation du p-nitrophénylacétylène par NaOBr.

Le β, β-dibromo *p*-nitrostyrène, obtenu avec un rendement de 63 %, est un solide jaune pâle, F (EtOH) 103-104,5°; spectre de RMN (δ en 10^{-6} par rapport au TMS, sol. $CDCl_3$) $\delta_{=CH} = 6,77$; spectre infrarouge (sol. $CHCl_3$) : principales bandes à 1 595, 1 605, 1 520 et 1 348 cm^{-1}.

5. CAS DES ESTERS *p*-X—C_6H_4—C≡C—CO_2Me (X = H, NO_2). — Les esters éthyléniques (configuration Z) ont été préparés par réaction de Wittig à partir du triphénylbromocarbométhoxyméthylènephosphoranne ([20]) avec des rendements de 60 % (X = H) et 75 % (X = NO_2).

On peut obtenir directement l'ester acétylénique si l'on opère à une température inférieure à 10° et si l'on n'ajoute qu'un faible excès de base (10 %) en solution pyridinique à la solution toluénique de l'ester tandis que, dans le cas de la soude hydrométhanolique, la saponification précède la déshydrohalogénation, même à froid, comme l'a montré Märkl ([20]) dans le cas de X = H.

Le triton B peut se substituer avantageusement au couple NaH-EtOH qui a été préconisé ([21]) pour passer sans saponification des esters α-éthyléniques α-halogénés aux esters α-acétyléniques (méthode d'ailleurs non applicable à la préparation du *p*-nitrophénylpropiolate d'éthyle).

6. CAS DE C_6H_5—(C≡C)$_2$—CO—CH_3. — La préparation de la cétone iodée de départ, obtenue grâce à une réaction de Wittig (Rdt 65 %), sera décrite ultérieurement :

$$C_6H_5-C\equiv C-CHO+(C_6H_5)_3P=CI-CO-CH_3$$
$$\rightarrow C_6H_5-C\equiv C-CH=CI-CO-CH_3+(C_6H_5)_3PO.$$

La cétone diacétylénique ne peut être préparée par action des agents basiques habituels (KOH alcoolique, $NaNH_2$, Et_3N) en raison de l'importance des réactions secondaires (coupure, addition, polymérisation).

Avec le triton B dans le benzène, on n'observe pas la réaction de coupure que l'on pouvait craindre :

$$C_6H_5-C\equiv C-C\equiv C-CO-CH_3$$
$$\xrightarrow{C_6H_5CH_2NMe_3OH} C_6H_5-(C\equiv C)_2H+[C_6H_5-CH_2NMe_3]\,CH_3CO_2$$

et l'on peut éviter, grâce au caractère instantané de la déshydrohalogénation, les réactions secondaires (crotonisation) en réduisant le temps de la réaction à 1 mn et en détruisant l'excès de la base (10 %) par H_2SO_4 dilué aussitôt après la précipitation de l'iodure de benzyltriméthylammonium. L'isolement de cette cétone, réputée peu stable, a été réalisé par chromatographie sur Al_2O_3 en éluant à l'éther de pétrole ([16]). Aiguilles jaune pâle, F 45-47°, F (litt., 47°), brunissant même à l'abri de la lumière.

MODE OPÉRATOIRE. — Toutes les solutions pyridiniques ou benzéniques de triton B ont été préparées au moment de l'emploi à partir de la solution commerciale méthanolique à 40 % : on lui additionne un excès de solvant que l'on élimine ensuite en partie, sous vide, de façon à éliminer le méthanol.

Nous tentons actuellement d'étendre notre étude de la déshydrohalogénation par le triton B à d'autres types de dérivés halogénés. Ces travaux feront l'objet d'une publication détaillée dans un autre Recueil.

(*) Séance du 12 novembre 1973.

(1) C. M. Starks et D. R. Napier, Brevet français n° 1.573.164 du 4 juillet 1969; *Chem. Abstr.*, 72, 1970, 115271 *t* ; C. M. Starks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 195.

(2) E. T. Mc Bee et R. O. Bolt, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1947, p. 412.

(3) J. B. Campbell et R. E. Tarney, Brevet français n° 1.525.661 du 17 mai 1968; *Chem. Abstr.*, 71, 1969, 80648 *w*.

(4) M. Makosza et M. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 4659.

(5) M. Makosza et M. Fedorynski, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, sér. Sci. chim., 1971, 19 (2), p. 105.

(6) C. Lapinte et P. Viout, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 1113.

(7) A. C. Cope et G. W. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3885.

(8) W. S. Johnson et J. F. W. Keana, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 195.

(9) J. L. Kraus et G. Sturtz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2551.

(10) A. Raphalen et G. Sturtz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2962.

(11) J. L. Kraus et G. Sturtz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4012.

(12) A. Gorgues, *Ann. Chim.*, (7), 1972, p. 211.

(13) C. Raulet et E. Levas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2604.

(14) *Dictionary of organic compounds*, Eyre and Spottiswood Ltd London, 1965, p. 2717.

(15) I. B. Benghait et E. I. Becker, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 885.

(16) E. Muller et A. Segnitz, *Synthesis*, 1970, p. 147.

(17) Y. Vo Quang, *Ann. Chim.*, (7), 1962, p. 785.

(18) F. Ramirez, N. B. Desai et N. Mc Kelvie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1745.

(19) E. Stephan, L. Vo Quang et Y. Vo Quang, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4781, d'après la méthode de R. E. Atkinson, R. F. Curtis, D. M. Jones et J. A. Taylor, *J. Chem. Soc.*, (C), 1969, p. 2173.

(20) G. Märkl, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 2996.

(21) M. S. Newman et S. H. Merrill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5549.

Laboratoire de Chimie organique C,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35000 *Rennes.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux spirophosphorannes à liaison* P—H *dérivant des amides-alcools et équilibre tautomère* $P_{III} \rightleftarrows P_V$. Note (*) de MM. **Claude Laurenço** et **Ramon Burgada**, présentée par M. Henri Normant.

Description de la synthèse de nouveaux spirophosphorannes dérivant des lactamides et des propriétés introduites par ces molécules dans l'équilibre tautomère phosphite-spirophosphoranne.

Dans un récent travail nous avons analysé quelques facteurs qui régissent l'équilibre entre deux états d'hybridation du phosphore : $sp_3 \rightleftarrows sp_3\,d$ avec migration d'un proton, dans les spirophosphorannes à liaison P—H dérivant des aminoalcools ([1]). Au cours de ce même travail nous avons mentionné les spirophosphorannes dérivant des amides-alcools dont nous précisons ici la synthèse et quelques propriétés. Les nouveaux composés trivalents **1**, **2**, et **3** nous ont servi soit comme produit de départ, soit comme référence.

(1) δ (^{31}P) : — 134.10^{-6} (57 %) et — 129.10^{-6} (43 %); r. m. p. : δ (CH_3—C) : 1,35 et 1,30^{-6}, J : 7 Hz; δ (NCH_3) : 2,55 et 2,60.10^{-6}, $^3J_{HCNP}$: 7,5 Hz; δ (OCH_3) : 3,05 et 3.10^{-6}, $^3J_{HCOP}$: 9 et 9,5 Hz (2 isomères); $É_{13}$ 98°; ν (C=O) : 1 700 cm^{-1}.

(2) δ (^{31}P) : — 160.10^{-6}; r. m. p. : δ (NCH_3) : 2,58.10^{-6}, $^3J_{HCNP}$: 14 Hz; $É_{0,2}$ 73° (cristallise).

(3) δ (^{31}P) : — 123.10^{-6}; r. m. p. : δ (NCH_3) : 2,65.10^{-6}, $^3J_{HCNP}$: 9 Hz; δ (OCH_3) : 2,80.10^{-6}, $^3J_{HCOP}$: 8 Hz; $É_{13}$ 120°.

Le composé **1** est préparé avec un rendement de 35 % par réaction de $MeOPCl_2$ sur l'amide-alcool $CH_3CHOHCONHCH_3$, tandis que **2** est obtenu avec un rendement de 70 % par réaction de PCl_3 sur le N-méthyl *o*-aminophénol; **2** réagit avec le méthanol pour conduire à **3** avec un rendement de 70 %. Les trois réactions sont réalisées en présence d'une base tertiaire avec le benzène comme solvant.

Nous donnerons quatre exemples de spirophosphorannes dérivant des lactamides :

(4) R = H; (5) R = Me; (6) R = Me; (7) R = H

(4) δ (^{31}P) : + 52.10^{-6}; r. m. p. : δ (HP) : 8,05.10^{-6}, J_{HP} : 816 Hz, 60 % et 8,25.10^{-6}, J : 870 Hz, 40 %; δ (HCN) : 2.90.10^{-6}, $^3J_{HCNP}$: 7 Hz, 60 % et 3.10^{-6}, $^3J_{HCNP}$: 8,5 Hz, 40 %; δ (CH_3C) : 1,45.10^{-6}, J : 7 Hz et 1,40.10^{-6}, J : 6,5 Hz; δ (NH) : 6,25.10^{-6}, $^2J_{HNP}$: 20 Hz; F 136° (éther).

(5) δ (^{31}P) : + 50.10^{-6}; r. m. p. : δ (HP) : 8,3.10^{-6} et 8,4.10^{-6}, J_{HP} : 832 Hz; δ (HCH) : 3,0, 3,15 et 3,20.10^{-6}, $^3J_{HCHP}$: 8,5, 10,5 et 10,5 Hz; δ (CH_3C) : 1,45.10,$^{-6}$ J : 7 Hz; F 128° (C_6H_6); ν (C=O) : 1 700 cm^{-1}.

(6) δ (^{31}P) : + 48,5.10^{-6}; r. m. p. : δ (HP) : 7,1 et 7,15.10^{-6}, J_{HP} : 768 Hz; δ (HCN) : 2,7.10^{-6}, $^3J_{HCNP}$: 7,5 Hz; $É_{10^{-3}}$ 105° (cristallise).

(7) δ (^{31}P) : + 50.10^{-6}; r. m. p. : δ (HP) : 7,3.10^{-6}, J_{HP} : 800 Hz; $É_{10^{-2}}$ 118°.

Le produit brut de synthèse de **5** ne contient pratiquement que la forme tautomère trivalente **5′** qui est convertie en **5** au cours de la recristallisation (Rdt cristallisation : 60 %).

(A) **8** + (o-NHMe-phénol) $\xrightarrow[Et_3N]{C_6H_6}$ **5′** $\xrightarrow[C_6H_6]{(recrist.)}$ **5**

(5′) δ (^{31}P) : — 133 et — 138,5.10^{-6}, (53,5 et 46,5 %); r. m. p. : δ (Me—C) : 1,25 et 1,35.10^{-6}, J : 6,7 Hz; δ (NCH_3) : 2,9 et 2,95.10^{-6}, $^3J_{HCNP}$: 8 et 7,7 Hz; δ (NHMe) : 2,75.10^{-6}; ν (C=O) : 1 700 cm^{-1}.

Si nous utilisons le composé **2** comme produit de départ, nous obtenons l'autre forme tautomère trivalente de **5** soit **5″** avec un rendement quantitatif.

(B) + Me CHOHCONHMe $\xrightarrow[Et_3N]{C_6H_6}$ **5″**

(5″) δ (^{31}P) : — 124 et — 127.10^{-6} (50/50); r. m. p. : δ (Me—C) : 1,25 et 1,30.10^{-6}, J : 7 Hz; δ (NCH_3) : 3,05 et 3,1.10^{-6}, $^3J_{HCNP}$: 9 et 9,5 Hz; δ (NHMe) : 2,75.10^{-6}, J_{HNCH} : 5 Hz; ν (C=O) : 1 650 cm^{-1}.

La recristallisation de **5″** dans C_6H_6 permet de purifier le produit sans qu'il y ait conversion en **5**; cependant en solution chloroformique il y a lente évolution vers **5** (36 % de **5** au bout de 7 jours à 20°). De même la synthèse de **4** par une réaction analogue à A conduit à un mélange contenant 63 % de forme P_{III} **4′** [δ (^{31}P : −133 et −139.10^{-6}] et 37 % de forme P_V; par cristallisation dans l'éther, on isole la forme P_V pure avec un rendement de 51 %. Alors que **4′** est soluble dans l'éther, **4** ne l'est que très peu et le déplacement de l'équilibre en milieu dilué peut donc résulter de l'élimination de l'un des constituants par précipitation.

Les composés **6** et **7** sont obtenus par réaction du chloro-2 ou diméthyl-amino-2 tétraméthyl-4.5 dioxaphospholanne-1.3.2 sur l'amide-alcool avec un rendement de 80 %. **6** et **7** contiennent respectivement 60 % de forme P_{III} **6′** [δ (^{31}P) : −146.10^{-6}] et 80 % de **7′** [δ (^{31}P) : −146.10^{-6}]. Le cycle tétraméthylé ne s'ouvre pas.

Dans la réaction du dérivé chloré **8** sur le N-méthyl-lactamide, on constate un important déplacement de l'équilibre vers la forme trivalente **9′**; le spirophosphoranne **9** n'est présent qu'à quelques pour-cent.

9′ ⇌ **9**

(9′) δ (^{31}P) : — 134 et — 138.10^{-6}; (9) δ (^{31}P) : + 57,5.10^{-6}, J_{PH} : 765 Hz; $É_{10^{-3}}$ 135°; Rdt 75 %.

L'introduction d'un cycle dérivant du pyrocatéchol conduit à la formation du même composé trivalent **10′** quel que soit le dérivé chloré de départ.

(10′) δ (^{31}P) : —128.10^{-6}.

Ces résultats montrent que pour une même structure spirannique (par exemple **5**) formée à partir de deux cycles différents les cinétiques de cyclisation peuvent varier très largement en fonction de la forme trivalente envisagée **5′** ou **5″**. Par ailleurs, l'exemple de **10′** montre que quand la forme pentacoordinée est défavorisée, le système évolue vers la structure trivalente monocyclique la plus stable. Nous avions déjà signalé un cas de ce genre dans l'essai de synthèse de spirophosphorannes à liaison P—H contenant du soufre (²).

Les déplacements chimiques en RMN de ^{31}P sont donnés par rapport à H_3PO_4 et mesurés sur « Jeol C 60 HL » (24,3 MHz). Les spectres de ^{1}H ont été enregistrés dans C_6D_6 et $CDCl_3$ sur « Perkin R 12 » et « Jeol MH 100 ».

(*) Séance du 26 novembre 1973.

(¹) R. Burgada et C. Laurenço, *J. Organometal. Chem.* (sous presse).

(²) D. Bernard, P. Savignac et R. Burgada, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1657.

Laboratoire de Synthèse organique,
E. R. A. 31,
Université Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du méthylure de diméthyloxosulfonium sur des cyclo-hepta-(c ou b) thiophénones.* Note (*) de MM. **Roger Guilard** et **Bernard Hanquet**, présentée par M. Henri Normant.

L'action d'un ylure sur des thiophénotropones substituées conduit à des systèmes bicycliques. Selon la nature et la position des substituants, il se forme un ou plusieurs produits dont la structure est établie par substitution isotopique et analyse des spectres RMN.

Récemment nous nous sommes intéressés à la préparation de systèmes thiophénotroponiques et thiophénotropilidèniques ([1]). Ces derniers composés, opposés aux métaux carbonyles, présentent une réaction de complexation originale ([2]). Nous avons pensé que l'étude de la complexation de dérivés thiophénohomotroponiques pourrait permettre d'élucider le mécanisme de la réaction de complexation et nous avons cherché à synthétiser quelques représentants de cette famille de composés.

On sait que l'action du méthylure de diméthyloxosulfonium sur les benzo-(*f*) tropones-3 **1** conduit aux benzo-(*f*) homo-1.2 tropones-3 correspondantes, **2** [([3]), ([4])] :

$$\mathbf{1} + (CH_3)_2\overset{\displaystyle O}{\underset{\downarrow}{S}}=CH_2 \longrightarrow \mathbf{2} \qquad R = H \text{ ou } CH_3$$

Nous avons étendu cette réaction aux thiophéno-(*c*) et (*b*) tropones et accédé ainsi aux produits recherchés en modifiant (solvant et proportions respectives des réactifs) les modalités opératoires préconisées par Sugimura ([3]).

Synthèse de thiophéno (*c*) homotrophones. — En série (*c*), les synthèses ont été réalisées au départ de deux systèmes thiophénotroponiques : les méthyl-5 et diméthyl-5.7 cyclohepta-(*c*) thiophénones-6. Nous avons isolé la méthyl-7 cyclohepta-(*c*) homo-4.5 thiophénone-6, **3** ($C_{11}H_{10}OS$; F 81°C) et la diméthyl-5.7 cyclohepta-(*c*) homo-4.5 thiophénone-6, **4** ($C_{12}H_{12}OS$); $É_{0,07}$ 124°C) :

3 4

A noter que dans le cas de la méthyl-5 thiophéno-(*c*) tropone la réaction ne conduit qu'à un seul composé.

SYNTHÈSE DE THIOPHÉNO-(*b*) HOMOTROPONES. — A partir des triméthyl-4.5.7 et 5.7.8 cyclohepta-(*b*) thiophénones-6 on isole respectivement la triméthyl-4.5.7 cyclohepta-(*b*) homo-7.8 thiophénone-6, **5** ($C_{13}H_{14}OS$; F 103°C) et la triméthyl-5.7.8 cyclohepta-(*b*) homo-4.5 thiophénone-6, **6** ($C_{13}H_{14}OS$; F 119-120°C) :

Au départ de la diméthyl-5.7 cyclohepta-(*b*) thiophénone-6 on obtient simultanément la diméthyl-5.7 cyclohepta-(*b*) homo-4.5 thiophénone-6, **7** ($C_{12}H_{12}OS$; F 48°C) et la diméthyl-5.7 cyclohepta-(*b*) homo-7.8 thiophénone-6, **8** ($C_{12}H_{12}OS$; $É_{14}$ 180°C) :

La structure des composés **7** et **8** a été précisée en étudiant la diméthyl-5.7 cyclohepta-(*b*) thiophénone-6 (D-8), **9**, et en isolant les analogues **10** et **11** de **7** et **8** :

DÉTERMINATION DES STRUCTURES. — Les structures ont été établies par analyse critique des spectres RMN des divers produits synthétisés.

Dérivés **3** et **4**. — On retrouve pour ces deux structures, les signaux de résonance caractéristiques des protons cyclopropaniques et le couplage méthyle (7)-H (8).

Dérivés **5**, **6**, **7**, **8**, **10** et **11**. — Sur les spectres RMN des dérivés **5** et **6**, l'absence de couplage méthyle-H confirme les structures proposées. L'examen comparatif des spectres des composés **10** et **11** permet de fixer sans ambiguïté la position du système cyclopropanique; la structure des composés non deutériés correspondants (**7** et **8**) est alors parfaitement déterminée.

Actuellement, nous étudions la réactivité des dicarboxylates-5.7 de diéthyle cyclohepta-(*c*) et (*b*) thiophénones-6, **12** et **13** :

$COOC_2H_5$ O $COOC_2H_5$ S

12

$COOC_2H_5$ O $COOC_2H_5$ S

13

A la différence de ce que nous avons signalé précédemment, on observe la présence simultanée d'un ou deux composés monohomo et de composés bishomo. Pour ces derniers la configuration *syn* ou *anti* des deux cycles à trois chaînons reste à préciser.

(*) Séance du 26 novembre 1973.

(1) R. Guilard et P. Fournari, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1437.
(2) R. Guilard, J. Tirouflet et P. Fournari, *J. Organometal. Chem.*, 33, 1971, p. 195.
(3) Y. Sugimura, N. Soma et Y. Kishida, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 91.
(4) H. A. Corver et R. F. Childs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 6201.

Laboratoire de Polarographie organique,
associé au C. N. R. S., U. E. R., M. I. P. C.,
Faculté des Sciences « Gabriel »,
6, boulevard Gabriel,
21000 *Dijon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de l'hydrolyse de quelques α-halogéno, α, α-dihalogéno et α, α, α-trihalogéno toluènes para-substitués en milieu eau-acétone en proportions variables.* Note (*) de MM. **Francis Quemeneur**, **Bernard Bariou** et **Michel Kerfanto**, présentée par M. Henri Normant.

L'étude a été faite pour chaque dérivé dans quatre milieux contenant entre 40 et 70 % d'eau en volume. Les substituants sont NO_2, H et CH_3. Les diagrammes $\log k_1 = f(\log [H_2O])$ conduisent à des droites dont les pentes *n* dépendent du type de mécanisme réactionnel. En particulier pour les dérivés s'hydrolysant suivant le processus par carbocation, la valeur de *n* se situe entre 8 et 9.

Différents auteurs [(1), (2)] ont établi que lors d'une solvolyse dans un mélange de deux solvants X et Y dont l'un, X, est beaucoup plus polaire que l'autre, il est possible de mettre en évidence le rôle du solvant le plus polaire : si *n* molécules du solvant X se fixent sur le substrat dans l'état de transition, on peut écrire l'équation de vitesse sous la forme

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x) [X]^n = k_1 (a-x),$$

avec : *a*, concentration initiale en substrat;

x, concentration en produit transformé au temps *t*;

[X], concentration en solvant X;

k_1, pseudo constante du premier ordre.

On détermine la valeur de *n* en modifiant la valeur de [X] par dilution par le solvant Y : en portant $\log k_1$ en fonction de log [X] on obtient une droite de pente *n*.

Tommila et coll. [(3), (4)] ont étudié l'hydrolyse des halogénures d'alkyle dans différents milieux riches en eau, l'eau jouant le rôle du solvant X; ils ont pu ainsi établir que les réactions bimoléculaires-type, telle l'hydrolyse du bromure d'éthyle, étaient caractérisées par une valeur de *n* comprise entre 2 et 3 alors que pour les réactions procédant par carbocation la valeur de *n* était comprise entre 5 et 7 (5,7 dans le cas de l'hydrolyse du bromure de tertiobutyle en milieu eau-acétone). Ceci a amené plusieurs auteurs [(3), (4), (5)] à considérer les valeurs de *n* comme un critère empirique de mécanisme.

L'étude cinétique de l'hydrolyse des α-chloro (6), des α, α-dichloro et des α, α, α-trichlorotoluènes para-substitués (7) ainsi que l'étude des dérivés bromés correspondants (8), en milieu eau-acétone à 50 %, a permis de proposer les mécanismes suivants [(7), (8)] :

— pour les composés trihalogénés, l'hydrolyse se fait par carbocation quel que soit le substituant;

— pour les composés dihalogénés, il y a évolution d'un mécanisme bimoléculaire vers un mécanisme par carbocation lorsqu'on passe des substituants attracteurs aux substituants donneurs; pour les substituants H et CH_3 l'état de transition est l'ion X-4 $C_6H_4CHCl^+$ (ou X-4 $C_6H_4CHBr^+$);

— pour les composés monohalogénés, il y a aussi évolution d'un mécanisme bimoléculaire vers un mécanisme par carbocation lorsqu'on passe des substituants attracteurs aux substituants donneurs, mais le processus par carbocation n'est pas encore atteint pour le dérivé méthyle.

Nous avons entrepris l'étude de l'hydrolyse d'un certain nombre de ces composés en milieu eau-acétone contenant de l'eau en proportions variables de façon à obtenir les valeurs de n correspondantes.

Les constantes de vitesse ont été mesurées à 25°C suivant la technique opératoire décrite dans une Note précédente (7).

Les concentrations initiales en substrat halogéné varient de 0,002 à 0,05 mole/l suivant la réactivité et la solubilité du substrat halogéné.

Les valeurs de log k_1 obtenues sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I

Hydrolyse en milieux eau-acétone à 25°C
Valeurs de log k_1 (k_1 en mn^{-1})
A. — *Composés mono et dibromés*

% d'eau en volume	40	50	60	66,7
N = nombre de moles d'eau par litre	22,2	27,7	33,3	37,1
log N	1,346	1,443	1,523	1,568
NO_2-4 $C_6H_4CH_2Br$	—4,64	—4,40	—4,20	—4,12
$C_6H_5CH_2Br$	—3,96	—3,50	—3,11	—2,89
CH_3-4 $C_6H_4CH_2Br$	—3,30	—2,83	—2,35	—2,05
NO_2-4 $C_6H_4CHBr_2$	—6,38	—5,90	—5,47	—5,25
$C_6H_5CHBr_2$	—4,08	—3,38	—2,70	—2,32
CH_3-4 $C_6H_4CHBr_2$	—2,25	—1,52	—0,83	—0,47

B. — *Composés trihalogénés*

% d'eau en volume	41,75	50	58,25	66,7
log N	1,364	1,443	1,510	1,568
NO_2-4 $C_6H_4CBr_3$	-	—4,62	—4,12	—3,68
$C_6H_5CHBr_3$	—1,69	—1,19	—0,64	—0,20
NO_2-4 $C_6H_4CCl_3$	-	—5,82	—5,28	—4,75
$C_6H_5CCl_3$	—2,84	—2,20	—1,67	—1,08
CH_3-4 $C_6H_4CCl_3$	—1,35	—0,72	—0,15	-

Le tracé des diagrammes log $k_1 = f$(log $[H_2O]$) permet de vérifier que dans le domaine considéré on obtient des relations linéaires.

Les pentes n des droites obtenues sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II

Composé	n	Composé	n	Composé	n
NO_2-4 $C_6H_4CH_2Br$	2,3	$C_6H_5CH_2Br$	4,8	CH_3-4 $C_6H_4CH_2Br$	6,1
NO_2-4 $C_6H_4CHBr_2$	5,2	$C_6H_5CHBr_2$	8,0	CH_3-4 $C_6H_4CHBr_2$	8,4
NO_2-4 $C_6H_4CBr_3$	7,7	$C_6H_5CBr_3$	8,0		
NO_2-4 $C_6H_4CCl_3$	8,6	$C_6H_5CCl_3$	8,5	CH_3-4 $C_6H_4CCl_3$	8,2

Nous pouvons constater que :

a. La valeur de n augmente progressivement lorsqu'on se déplace des composés s'hydrolysant suivant un mécanisme bimoléculaire vers les composés s'hydrolysant suivant un processus par carbocation.

b. Cette valeur de *n* tend vers une limite comprise entre 7,5 et 9 pour les réactions procédant par carbocation.

Ces résultats sont qualitativement tout à fait comparables à ceux obtenus par Tommila dans le cas des réactions d'hydrolyse des halogénures d'alkyle mais les valeurs limites de *n* sont différentes.

Cela confirme donc la possibilité d'utiliser les valeurs de *n* comme critère empirique de mécanisme à condition toutefois de considérer séparément les différentes familles de substrats : pour les halogénures d'alkyle, une valeur de *n* comprise entre 5 et 7 est l'indice probable d'un mécanisme par carbocation, alors que pour les dérivés en α du toluène, ce type de mécanisme ne se trouve que pour une valeur de *n* comprise entre 7,5 et 9.

(*) Séance du 26 novembre 1973.

(1) D. A. BROWN et R. F. HUDSON, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 3352.
(2) J. B. HYNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1962, p. 5129 et 85, 1963, p. 304.
(3) E. TOMMILA, M. TIILIKAINEN et A. VOIPIO, *Ann. Acad. Sci. Fenniae*, A II, 1955, p. 65.
(4) E. TOMMILA et P. S. ANTIKAINEN, *Act. Chem. Scand.*, 9, 1955, p. 825.
(5) J. J. DELPUECH, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1598.
(6) G. KOHNSTAM, *The transition State*, Chem. Soc. Spécial Publication 1962, n° 16, p. 179.
(7) F. QUEMENEUR, B. BARIOU et M. KERFANTO, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 497.
(8) F. QUEMENEUR, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Rennes, 1971.

École Nationale Supérieure de Chimie,
avenue du Général-Leclerc,
35000 *Rennes-Beaulieu.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Action des réactifs nucléophiles sur des dérivés de la bicyclo*-[3.2.1] *octène*-3 *one*-2. *Addition des nucléophiles sulfurés sur la bicyclo*-[3.2.1] *octène*-3 *one*-2. Note (*) de MM. **Bernard Cheminat** et **Bernard Mège**, présentée par M. Ivan Peychès.

L'action des thiols et thiolates de sodium sur la bicyclo-[3.2.1] octène-3 one-2 conduit aux alcoylthio-4 bicyclo-[3.2.1] octanones-2 *exo* et *endo* dont les configurations sont déterminées grâce à la résonance magnétique nucléaire. Une hypothèse est avancée concernant le mécanisme d'épimérisation du sulfure *exo* en son isomère *endo*. La stéréochimie de l'addition est précisée.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit l'obtention stéréosélective d'époxycétones par action des ions hydroxyle et hydroperoxyle sur des dérivés de la bicyclo-[3.2.1] octène-3 one-2. Poursuivant l'étude de l'action des réactifs nucléophiles sur ces substrats, nous donnons ici nos résultats concernant la réactivité des thiols et thiolates de sodium vis-à-vis de la bicyclo-[3.2.1] octène-3 one-2 ([2]).

A. Résultats. — L'action des thiols aliphatiques (1,5 M) sur la bicyclo-[3.2.1] octène-3 one-2 (0,5 M), dans EtOH absolu, pendant 5 jours à 25°, conduit à la formation des alcoylthio-4 bicyclo-[3.2.1] octanones-2 *exo* et *endo* ([3]), l'isomère *exo* étant prépondérant. Les résultats (tableau I) sont inchangés si l'on opère en présence d'inhibiteurs radicalaires, ce qui confirme le caractère nucléophile de cette addition conjuguée.

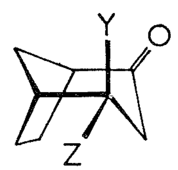
Soumis à l'action de RSNa (0,5 M)-RHS (1 M), dant EtOH absolu, pendant 24 h à 25°, le même substrat donne naissance aux deux sulfures précédents, l'isomère *endo* étant cette fois largement prépondérant (tableau I).

Tableau I

Pourcentages déterminés par CPV

Réactif	MeSH	MeS⁻	EtSH	EtS⁻	*i*-PrSH	*i*-PrS⁻	*t*-BuSH	*t*-BuS⁻
Substrat	20	15	20	15	17	10	12,5	7,5
Épimère *exo*	70	~0	72,5	~0	80	2,5	85	2,5
» *endo*	10	85	7,5	85	3	87,5	2,5	90

B. Identification des épimères. — Quelques caractéristiques sont réunies dans le tableau II.



exo : (I)	*endo* : (II)
(Z = H)	(Y = H)
(*a*) Y = S—Me	(*a*) Z = S—Me
(*b*) Y = S—Et	(*b*) Z = S—Et
(*c*) Y = S—(*i*-Pr)	(*c*) Z = S—(*i*-Pr)
(*d*) Y = S—(*t*-Bu)	(*d*) Z = S—(*t*-Bu)

TABLEAU II

Épimère	É (°C/mmHg)	F (°C)	Infrarouge (cm^{-1})
(I_a)	108-112/0,25	(*)	1728, 1422
(II_a)		56-58	1730, 1425
(I_b)	110-115/0,2	(*)	1723, 1418
(II_b)		45-47	1726, 1420
(I_c)	127-132/0,3	(*)	1725, 1417
(II_c)		52-54	1727, 1418
(I_d)	118-122/0,1	53-55	1729, 1420
(II_d)		94-95	1732, 1426

(*) Ces produits, peu stables, n'ont pas pu être parfaitement purifiés.

Pour l'interprétation des spectres de RMN, il a été nécessaire d'appliquer l'effet LIS ([4]) et la technique de découplage de spin à l'étude des isomères (I_d) et (II_d) obtenus très purs; pour ces deux épimères, le signal du proton H_4 est caractéristique :

– pour (I_d) : *m* étroit, $\delta = 3{,}2.10^{-6}$, avec J (H_{4e}-H_5) = 4,4 Hz, J (H_{4e}-H_{3e}) < 0,5 Hz, J (H_{4e}-H_{3a}) = 7,0 Hz, J (H_{4e}-H_{8anti}) = 2,0 Hz ([3]);

– pour (II_d) : *ddd* large, $\delta = 3{,}0.10^{-6}$, avec J (H_{4a}-H_5) = 2,4 Hz, J (H_{4a}-H_{3e}) = 6,8 Hz, J (H_{4a}-H_{3a}) = 11,4 Hz.

Dans les deux cas, on a pu mesurer : $|J(H_{3a}\text{-}H_{3e})|$ = 16, 2Hz.

Les produits analogues à (I_d) et (II_d) donnent des valeurs proches.

C. ÉQUILIBRE D'ÉPIMÉRISATION. — Bien que stabilisés par l'effet réflexe ([5]), les sulfures (I) sont facilement transformés en leurs isomères (II) :

– en milieu neutre, l'épimérisation n'est constatée que dans un solvant protique, où elle reste cependant très lente;

– en milieu acide fort, (solution de HCl dans $CHCl_3$), elle peut être assez rapide à condition que la concentration en acide soit suffisante; notons que RSH est un acide trop faible pour catalyser l'épimérisation;

– en milieu basique, même faiblement concentré, (NaOH ou RSNa dans EtOH), elle est très rapide, quasi intégrale et s'accompagne d'une élimination.

Quel que soit l'agent d'épimérisation utilisé, on constate que (I_a) et (I_b) s'isomérisent plus facilement que (I_c) et (I_d).

Ces résultats nous conduisent à supposer que l'équilibration peut se faire au départ d'une structure énolique (A) susceptible d'évoluer vers un intermédiaire du type (B), permettant le relâchement de la liaison C_4-S nécessaire au « retournement interne » du groupement SR :

RS O⁻ → O δ⁻ δ⁻SR → O⁻ SR

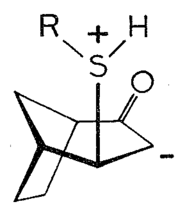
(A) (B) (C)

Ce relâchement sera plus facile si R est peu électrodonneur : l'épimérisation est régie par l'effet électronique.

Si une telle isomérisation en β d'un carbonyle a déjà été signalée, l'interprétation n'en a pas été donnée (6); l'explication de Toromanoff (7) –, élimination, réaddition, – ne contredit pas notre hypothèse.

D. Stéréosélectivité de l'addition. — Lorsqu'on utilise RSH comme réactif, on isole principalement l'épimère *exo*; si l'attaque du réactif était possible suivant les deux faces, on obtiendrait, pour un temps de réaction suffisamment long, le produit thermodynamique *endo*. Comme ce n'est pas le cas, il faut conclure que l'approche du réactif par la face *exo* est très favorisée; une telle observation a déjà été faite (8).

L'addition, très stéréosélective, est cinétiquement contrôlée, et le produit thermodynamique ne provient que de l'évolution du produit cinétique.



Remarque. – L'hypothèse précédemment énoncée d'une épimérisation au départ de (A) interdit de postuler (A) comme intermédiaire de l'addition conjuguée de RSH; il semblerait plus raisonnable d'envisager cet intermédiaire comme un amphion du type (D), dont le site négatif serait protoné avant que la charge négative ne se délocalise sur le carbonyle.

Les spectres infrarouges ont été réalisés avec un appareil « Beckman IR 8 » (solutions dans CCl_4), Ceux de RMN avec un appareil « Varian T 60 » (solvant : $CDCl_3$; référence interne : TMS); *d* : doublet. *m* : multiplet, *a* : axial, *e* : équatorial.

Les microanalyses des sulfures nouveaux sont acceptables.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

(1) B. Cheminat et B. Mège, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 587.

(2) R. R. Sauers, *Tetrahedron Letters*, n° 4, 1961, p. 146; R. R. Sauers, R. A. Parent et H. M. How, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 2907.

(3) L'espace *exo* contient le pont méthylénique; la dénomination *anti* est donnée par rapport au pont fonctionnel.

(4) M. R. Peterson et G. H. Wahl, *J. Chem. Education*, 49, 1972, p. 790. L'inducteur utilisé est Eu $(FOD)_3$.

(5) B. Waegell et C. W. Jefford, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 844.

(6) S. Ducher et A. Michet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1037.

(7) E. Toromanoff, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 708.

(8) Retenons : P. Brun et B. Waegell, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 769.

Groupe de Recherches de Chimie organique I,
École Nationale Supérieure de Chimie,
71, *boulevard Côte-Blatin,*
63000 *Clermont-Ferrand.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système eau-pipérazine.* Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso** et de Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le système eau-pipérazine étudié pour la première fois, précise le domaine de l'hexahydrate et révèle l'existence d'un hémihydrate se décomposant péritectiquement à 58°C.

L'étude des hydrates clathrates nous a conduits à nous intéresser successivement aux éthers cycliques (1) et aux hétérocycles azotés. La recherche de la structure des hydrates de la pyrrolidine (2), de la pyrroline (3) et de la propylène-imine (4) nous a amenés à comparer les diffractogrammes de ces derniers avec celui de l'hexahydrate de la pipérazine. Cet hydrate utilisé en pharmacie est connu depuis très longtemps (5). Sa structure a été récemment publiée (6) et l'on sait que ses cristaux monocliniques n'appartiennent à aucun type de clathrate (7). Constatant que l'établissement du diagramme de phases eau-pipérazine n'avait jamais été entrepris, nous avons abandonné temporairement les hétérocycles générateurs d'hydrates clathrates pour explorer les équilibres liquide-solide du système H_2O-$C_4H_{10}N_2$.

La mise en évidence d'un hemi-hydrate inconnu et la circonscription du domaine de l'hexahydrate font l'objet de la présente Note.

Le produit « Fluka » employé, de pureté supérieure à 99 %, miscible à l'eau en toutes proportions, cristallise bien au refroidissement. Son point de fusion (104°C) est conforme aux indications des tables de constantes (8). L'exploration du système a été menée par analyse thermique directe-différentielle pratiquée à l'échauffement (9) sur des mélanges dont la cristallisation complète est obtenue par séjour de 15 mn dans un cryostat à − 40°C.

Le diagramme de phases est présenté sur la figure, les compositions pondérales étant en abscisses et les températures exprimées en degrés Celsius en ordonnées. Il montre le domaine de l'hexahydrate encadré par deux eutexies à − 1 et 33°C et démontre l'existence d'un hemi-hydrate par l'étude calorimétrique de deux invariants.

L'HEXAHYDRATE. — Sa formule est confirmée par l'examen des deux eutexies auxquelles il participe. Les courbes d'analyse thermique des mélanges de compositions comprises entre 0 et 44 % signalent un palier d'invariance à − 1°C. La construction triangulaire de Tammann faite à partir des longueurs de ces paliers est reportée sur la figure à cette température. Elle permet de préciser la composition des phases qui participent à cet invariant :

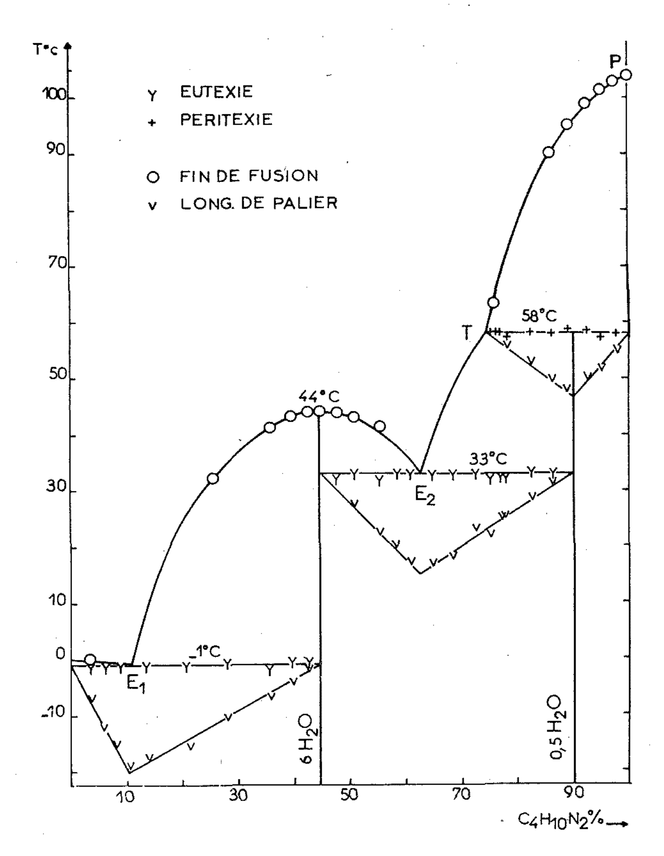
$$\text{à } -1{,}0°\text{C : Liq. } E_1 \ (11\,\%) \ \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{\text{refroidissement}}} \ \text{Glace} + \text{Hydrate I } (44{,}35\,\%).$$

Entre 45 et 90 % toutes les courbes examinées présentent un arrêt eutectique à 33°C. L'exploitation calorimétrique de ce phénomène conduit au triangle des effets thermiques

directement porté sous l'horizontale d'invariance. On en déduit la composition des phases impliquées dans ce phénomène :

à 33°C : Liq. E_2 (62,5 %) $\underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{\text{refroidissement}}}$ Hydrate I (44,35 %)+Hydrate II (90,6 %).

La composition 44,35 % correspond au maximum du liquidus et à la formule $C_4H_{10}N_2$, 6 H_2O qui se trouve ainsi confirmée.



L'HÉMIHYDRATE. — Les enregistrements fournis par l'analyse thermique de mélanges de composition supérieure à 75 % accusent un palier à 58°C dont l'importance croît jusqu'à 90 % puis décroît au-delà. Il s'agit d'une péritexie au cours de laquelle l'hydrate II se décompose. Ici encore le graphique de Tammann, dessiné sous l'invariant, donne les compositions des trois participants :

à 58°C : Liq. T(74,3 %)+Pip. anhydre $\underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{\text{refroidissement}}}$ Hydrate II (90,6 %).

La composition 90,6 % assigne à ce nouvel hydrate la formule : $C_4H_{10}N_2$, 0,5 H_2O.

LE LIQUIDUS. — La branche de glace OE_1 s'abaisse très lentement de 0 à — 1°C entre le point figuratif de l'eau l'abscisse 11 % (E_1).

La branche E_1E_2 représente, de part et d'autre du maximum à 44°, le lieu des solutions saturées en équilibre avec l'hexahydrate. Le tracé en est obtenu en repérant les températures de fin de fusion des mélanges soumis à l'échauffement. Le liquidus comporte ensuite le tronçon E_2T relatif à l'hemi-hydrate, puis la portion TP le long de laquelle la pipérazine anhydre précipite des solutions saturées entre 58 et 104°C.

Le tableau ci-dessous rassemble les coordonnées des phases en équilibre invariant.

TABLEAU

Nature de l'invariant	T (°C)	Composition $C_4H_{10}N_2$ % = Pip. %	Réaction au refroidissement		
Eutexie E_1	—1,0	11	Liq. E_1	$\rightleftharpoons$	Glace + Pip. 6 aq.
» E_2	33	62,5	Liq. E_2	$\rightleftharpoons$	Pip. 6 aq. + Pip. 0,5 aq.
Péritexie T	58	74,3	Liq. T + Pip.	$\rightleftharpoons$	Pip. 0,5 aq.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

(1) L. Carbonnel et J. C. Rosso, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 771.
(2) L. Carbonnel, J. C. Rosso et C. Caranoni, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 622.
(3) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1389.
(4) J. C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 259.
(5) M. Berthelot, *Ann. Chim.*, 7, n° 20, 1900, p. 471.
(6) D. Schwarzenbach, *J. Chem. Phys.*, 48, n° 9, 1968, p. 4134.
(7) G. A. Jeffrey et R. K. Mac Mullan, *Progress in inorganic chemistry*, 1967, p. 43.
(8) *Handbook of Chemistry and Physics*, 48e éd.
(9) A. P. Rollet et G. Vuillard, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 383.

Laboratoire de Chimie physique minérale
et macromoléculaire,
C. U. M. Luminy,
70, *route Léon-Lachamp,*
13288 *Marseille-Cedex* 2.

CHIMIE PHYSIQUE. – *Étude de la réactivité superficielle des fibres de carbone par chromatographie en phase gazeuse. Influence de la perte de charge des colonnes chromatographiques.* Note (*) de Mmes **Colette Belinski, Geneviève Grenier** et M. **François Lalau-Keraly**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'influence de la perte de charge sur les valeurs des volumes de rétention spécifique et des enthalpies qui y correspondent montrent que, dans le domaine étudié, les calculs étaient parfaitement corrigés par l'utilisation du facteur de James et Martin. Par contre, le tracé des isothermes par la méthode conventionnelle est très influencé par la perte de charge des colonnes chromatographiques.

Une des caractéristiques très importante de la surface des fibres de carbone est donnée par la mesure des enthalpies d'adsorption des vapeurs sur ces fibres.

La chromatographie en phase gazeuse fournit un moyen pratique et rapide pour calculer ces enthalpies, soit à partir de la mesure des volumes de rétention spécifique (V_g), soit par le tracé d'isothermes d'adsorption [(1), (2)].

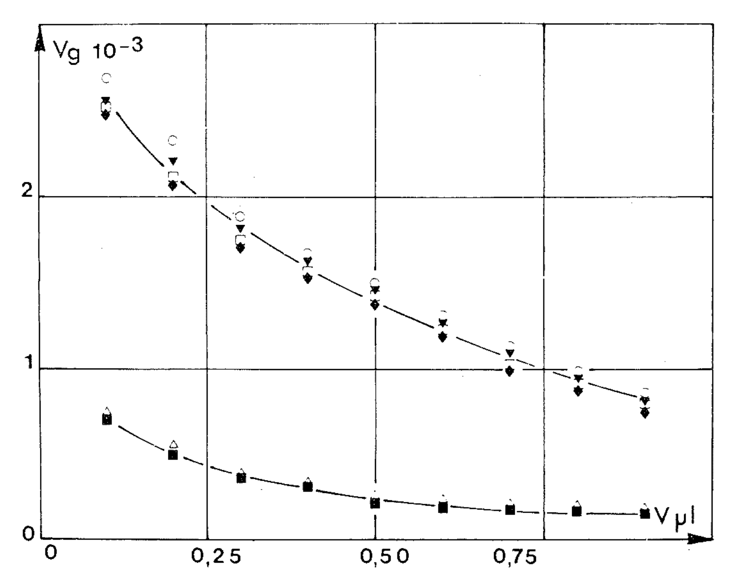


Fig. 1. — Variation du volume de rétention spécifique du CCl_4 à 45°C en fonction des quantités introduites.
Fibres HTU : ♦ 12,2 g; ▼ 13 g; ○ 14,9 g; □ 16,7 g.
Fibres HTS : ■ 12,3 g; △ 15 g.

Cependant, l'application de cette méthode est rendue très délicate à cause de la très faible surface spécifique de ces fibres (de l'ordre de 0,3 m^2/g) qui nécessite l'utilisation de colonnes chromatographiques longues et à taux de remplissage élevé. Ceci entraîne de fortes pertes de charge dans ces colonnes et les conditions chromatographiques idéales ne sont plus remplies, ce qui se traduit par l'apparition de pics dont la dissymétrie est

fortement exagérée. De plus, les modifications apportées à la surface des fibres par tout traitement chimique ou physicochimique conduisent à comparer des résultats obtenus dans des conditions chromatographiques totalement différentes.

C'est pourquoi il était nécessaire de vérifier si les écarts entre les résultats étaient dus à la nature même des fibres et non pas aux pertes de charge des différentes colonnes étudiées.

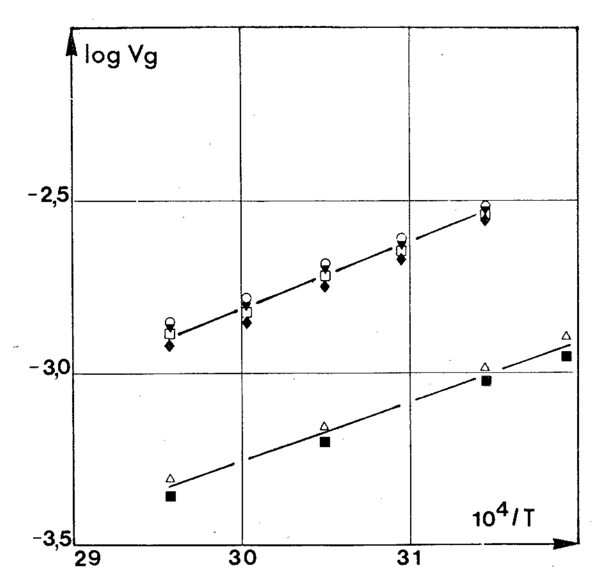


Fig. 2. — Log V_g = — (ΔH/RT) + Cte.
Fibres HTU : ♦ 12,2 g; ▼ 13 g; ○ 14,9 g; □ 16,7 g.
Fibres HTS : ■ 12,3 g; △ 15 g.

Au cours de cette étude, les mesures chromatographiques sont effectuées sur des fibres de carbone « Courtauld » HTU « à l'état de livraison » et « Courtauld » HTS, fibres ayant subi un traitement du fabricant en vue d'augmenter leur adhésion aux matrices organiques.

Les colonnes sont des tubes en acier inoxydable de 1 m de longueur et 6 mm de diamètre intérieur. Les caractéristiques des différentes colonnes sont résumées dans le tableau suivant :

TABLEAU

CCl_4; T = 45°C

	Fibres HTU				Fibres HTS	
Poids de fibres (g)........	12,2	13	14,9	16,7	12,3	15
p_e/p_s (kg/cm²)............	1,67	1,92	2,75	3,85	1,63	2,75

L'adsorbat utilisé est le tétrachlorure de carbone. Les mesures sont faites par injections discontinues de quantités croissantes de CCl_4, de 0,1 à 10 µl. Les essais sont effectués sous un débit d'hélium constant à la sortie des colonnes, de $0,96.10^{-6}$ $m^3.s^{-1}$ dans un domaine de température de 40 à 80°C.

La variation du volume de rétention spécifique V_g en fonction des quantités introduites est représentée pour les deux séries de colonnes HTU et HTS (*fig.* 1). On peut observer des différences importantes entre les valeurs de V_g obtenues pour ces deux types de fibres.

Il est à noter que les colonnes qui se correspondent au point de vue quantité de fibres ont des pertes de charge identiques pour une même température. Par contre dans chaque série comportant des pertes de charge très différentes on obtient des valeurs de V_g sensiblement identiques. Les différences entre les deux séries étudiées ne proviennent donc que de la nature de la surface des fibres.

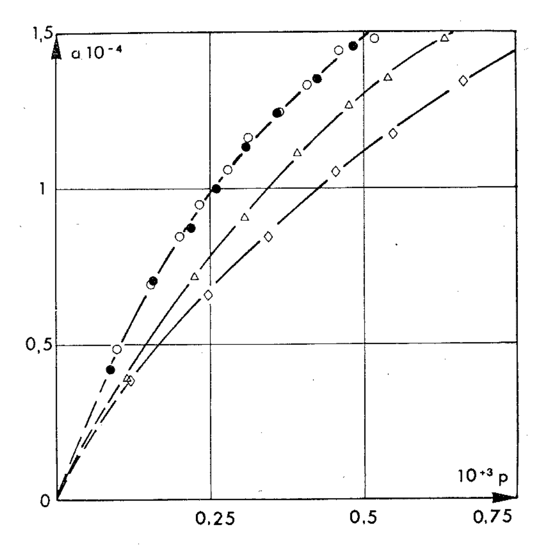


Fig. 3. — Isothermes de sorption du CCl_4 à 45°C.
$a = m_a S_{ads}/m S_{pic}$, $P = m_a vh RT/MS_{pic} D_s$.
Fibres HTU : ◇ 12,2 g; △ 13 g; ○ 14,9 g; ● 16,7 g.

L'enthalpie d'adsorption calculée à partir des valeurs de V_g extrapolées au zéro est de l'ordre de 9 kcal/mole pour les fibres HTU et de 7,5 kcal/mole pour les fibres HTS (*fig.* 2).

En ce qui concerne le tracé des isothermes par la méthode classique ([3]) employée en chromatographie en phase gazeuse, les résultats obtenus semblent dépendre considérablement de la perte de charge et des phénomènes de diffusion au sein des colonnes (*fig.* 3).

Les isothermes obtenus à différentes températures montrent un très net décalage d'une colonne à l'autre alors qu'ils devraient être confondus.

Les corrections de traînées de pic par la méthode de E. Bechtold ([4]) se sont avérées insuffisantes.

Les corrections de surface de pic préconisées par D. Dollimore et coll. ([5]) pouvant conduire à des résultats qui coïncident, il faudra rechercher le type de colonne chromatographique idéale pour obtenir la valeur exacte de la surface de pic et en outre faire intervenir des corrections de perte de charge.

C'est dans ce sens, en vérifiant le tracé des isothermes par une méthode statique que sera orienté notre prochain travail.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) C. Belinski, C. Diot et F. X. Lalau-Keraly, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1025.

(2) C. Belinski, G. Grenier et F. X. Lalau-Keraly, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2016.

(3) A. V. Kiselev et Ya. I. Yashin, *La chromatographie gaz-solide*, traduit du russe par G. Guiochon, C. Guiochon et A. V. Kouznetsov.

(4) E. Bechtold, *Gas Chromatography*, M. Van Sway (editor), Butterworths, London, 1962, p. 49.

(5) D. Dollimore, G. R. Heal et D. R. Martin, *J. Chromatog.*, 50, 1970, p. 209-218.

O. N. E. R. A.,
Service des Matériaux,
29, *avenue de la Division-Leclerc*,
92320 *Châtillon-sous-Bagneux*.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude morphologique et structurale de la réduction dans l'hydrogène à 450°C de monocristaux de trioxyde de molybdène en dioxyde.* Note (*) de Mme **Odile Bertrand** et M. **Louis-Claude Dufour**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont étudié directement la morphologie et le déplacement linéaire de l'interface selon [010]; ils ont observé l'existence d'une texture de fibre liant la direction [10$\bar{2}$] de MoO_2 à [001] de la matrice MoO_3.

Alors que plusieurs travaux ont porté sur l'étude par microscopie et diffraction électroniques de la réduction superficielle sous vide de MoO_3, en relation avec la stœchiométrie et les structures de cisaillement [(1) à (4)], un nombre restreint de publications concerne la cinétique de la réduction de cet oxyde dans l'hydrogène : en particulier, aucune étude complète n'a été effectuée sur des faces monocristallines (5); ces travaux antérieurs ont montré (sur des poudres et entre 300 et 600°C, domaine où la volatilité de MoO_3 intervient peu) que la réduction s'effectue globalement en deux stades : $MoO_3 \rightarrow MoO_2 \rightarrow Mo$ [(6) à (10)]. En relation avec d'autres travaux concernant la formation et la propagation des interfaces au cours de la transformation dans l'hydrogène de faces monocristallines de différents oxydes métalliques, nous avons étudié d'une part la transformation de MoO_3 en MoO_2 et d'autre part celle de MoO_2 en Mo. La présente Note rapporte les résultats de la première étude.

Les cristaux de MoO_3 sont obtenus par transport de l'oxyde sous oxygène dans un gradient de température [(11), (12)] : leurs dimensions sont voisines de qq mm × qq mm + qq dizaines µm, ils possèdent une stœchiométrie rigoureuse et sont développés principalement selon leur plan (010) ($b > a > c$); placés dans H_2, ils sont portés très rapidement à la température choisie pour la réaction. On évite ainsi la sublimation superficielle et la réduction en phase vapeur du trioxyde.

Après différents essais, les conditions expérimentales suivantes sont retenues : $\theta = 450°C$; $P_{H_2} = 100$ Torr; $P_{H_2O} \sim 0$ (piégeage de l'eau à 77 K); à plus basse température se manifestent initialement des phases de composition comprise entre celles de MoO_3 et de MoO_2, à plus haute température, la germination du métal à partir de MoO_2 et les phénomènes de sublimation superficielle perturbent de façon importante l'étude de la transformation $MoO_3 \rightarrow MoO_2$.

RÉSULTATS. — *a.* La vitesse de propagation de la réaction à la superficie des faces (010) c'est-à-dire de la transformation des plans de faible densité d'octaèdres MoO_6 dans la structure lamellaire, est grande par rapport à la vitesse de propagation selon [100]; ce mode de propagation parallèle à la face (010) ne provoque pas de modifications morphologiques notables et l'écoulement des molécules H_2O ou des groupements OH entre les feuillets (100) nécessite, dans ces conditions, le minimum d'énergie; il existe donc une relation directe entre le développement de la réduction et l'anisotropie structurale de l'oxyde.

b. En relation avec (*a*), on observe à l'interface solide formé-MoO_3 et sur la matrice initiale l'existence de figures géométriques traduisant l'« écaillage » du cristal parallèlement à (010) et démontrant que la nouvelle phase peut être extraite de la matrice de façon discontinue par l'intervention probable de simples contraintes mécaniques (*photo* I).

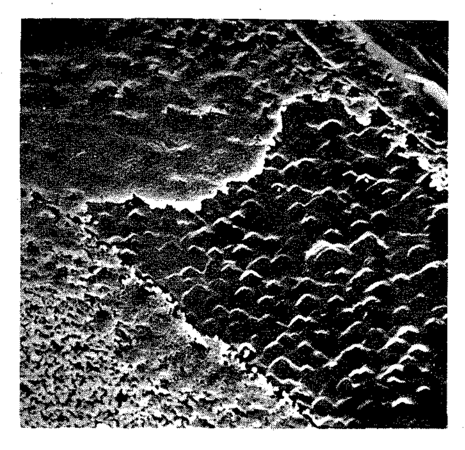


Photo I. — Surface de la matrice de trioxyde avec arrachement du dioxyde formé.
$\theta = 529°C$; $t = 1$ h; G = 1700.

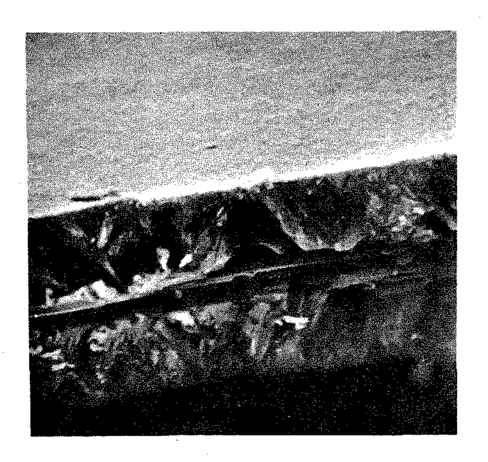


Photo II

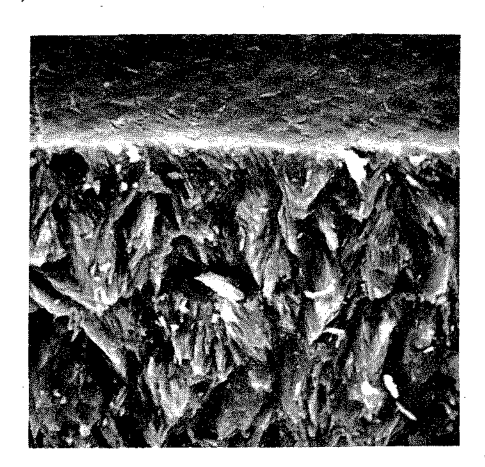


Photo III

Photo II. — $t =$ 7 h; G ~ 6 100.

Photo III. — $t =$ 24 h; G ~ 6 000.

A température un peu supérieure et toujours sur l'interface parallèle à (010) du côté de MoO_3, on peut observer des figures en spirale analogues à celles trouvées par d'autres auteurs, à encore plus haute température, il est vrai, et au cours de la croissance [([13]), ([14])]. Ce fait expérimental indiquerait que le cristal se détruirait par des processus analogues à ceux qui président à sa croissance. Il existerait alors un lien direct entre la vitesse de croissance du cristal minimale suivant [010] et la vitesse de destruction du réseau de l'oxyde grande selon [010]; les processus mis en jeu et règlant ces deux phénomènes seraient alors de même nature.

c. Pour des températures voisines de 450°C on peut observer très facilement la progression vers l'intérieur du cristal de l'interface MoO_3-MoO_2 (*photo* II). L'examen est effectué au microscope électronique à balayage après cassure du cristal suivant (001) et pour chaque expérience un cristal différent est utilisé. L'épaisseur de la couche de MoO_2 formé est proportionnelle à la durée de la réduction (*fig.* 1); cette progression à vitesse constante de l'interface démontre que l'élimination de la vapeur d'eau ne dépend pas de l'épaisseur de la couche de MoO_2 formée; il est vraisemblable que l'écoulement des gaz réactionnels a lieu principalement suivant des trajets parallèles aux plans (100), comme le montre la très faible perturbation de la surface externe de MoO_2 parallèle à (010)-MoO_3.

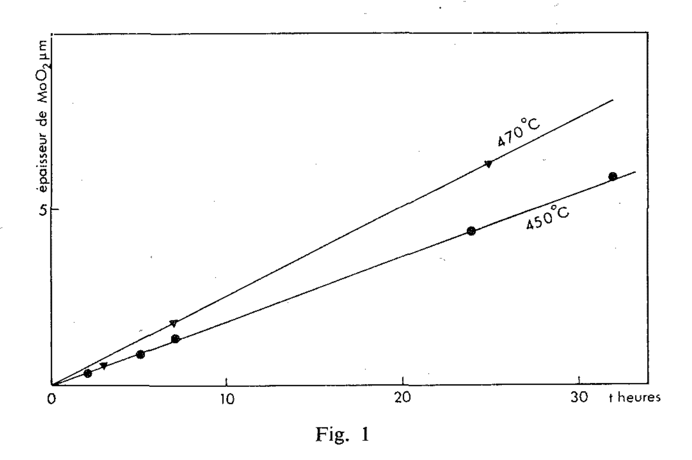


Fig. 1

D'autre part, et bien qu'on ne dispose que de deux séries d'expériences effectuées dans un domaine de température restreint, on note que la valeur d'énergie d'activation correspondante (~ 18 kcal/mole) est de l'ordre de grandeur de celle déterminée par d'autres auteurs sur des poudres (⁷).

Enfin la progression est parfaitement symétrique sur les deux faces parallèles (010) du cristal et la couche de MoO_2 présente un aspect fibreux avec deux directions privilégiées formant un angle voisin de 55° dont la bissectrice est dirigée selon [010] (*photo* III).

d. L'analyse classique (¹⁵) par diffraction X de cristaux partiellement réduits (méthode du cristal tournant autour de l'axe [001]) montre que se superposent au cliché normal invariant de monocristal de MoO_3, des anneaux de diffraction propres à MoO_2 présentant des renforcements d'intensité et traduisant l'existence d'une texture de fibre; l'axe de fibre de cette texture est $[10\bar{2}]$-MoO_2, direction correspondant à des positions d'atomes Mo proches de celle des atomes Mo le long de [001]-MoO_3; il apparaît donc normal que cette direction relative à des déplacements très faibles de ces atomes soit privilégiée dans la transformation; une étude plus détaillée de cette texture est en cours.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(¹) A. D. Wadsley, in *Non-stoichiometric Compounds* édité par L. Mandel Corn, Academic Press, New York, 1964, p. 98.

(²) L. A. Bursill, *Proc. Roy. Soc.*, 311 A, 1969, p. 267.

(³) B. G. Hyde et L. A. Bursill in *The chemistry of Extended Defects in Non metallic Solids* édité par L. Eyring et N. O. Keefe, North Holland, Amsterdam, 1970, p. 347.

(4) J. S. ANDERSON in *Reactivity of Solids* (*Proceedings of the Seventh International Symposium of Bristol*) édité par J. S. ANDERSON, N. W. ROBERTS et F. S. STONE, Chapman and Hall, London, 1972, p. 1.
(5) R. UEDA, *Nippon Kinsoku, Gakkaïshi*, 23, 1959, p. 289.
(6) H. KAY et B. G. LANGSTON, *J. Metals*, 1964, p. 877.
(7) J. VON DESTINON-FORSTMANN, *Can. Met. Quarterly*, 4, 1965, p. 1.
(8) D. H. CHIZIKOV, Y. E. RATNER et Y. V. TSVETKOV, *Isv. Akak. Nauk. SSSR*, Ser. Metally., 6, 1970, p. 8.
(9) D. T. HAWKINS et W. L. WORRELL, *Met. Trans.*, 1, 1970, p. 271.
(10) C. WASSILIEV, R. NICOLOV et M. TSCHIMBULEV, *An. Ecole Sup. Chim. Techn.*, 13, 1967, p. 125.
(11) B. WANKLYN, *J. Cryst. Growth.* 2, 1968, p. 251.
(12) O. BERTRAND, *Thèse de Spécialité*, Dijon, 1971.
(13) E. YODA, *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 1960, p. 821.
(14) F. W. WAHLDIEK, *J. Less Common Metals*, 16, 1968, p. 351.
(15) A. GUINIER, *Théorie et Technique de la cristallographie*, Dunod, Paris, 1964, p. 332.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides
associé au C. N. R. S.,
Département B,
Faculté des Sciences Mirande,
21000 *Dijon*.

ÉLECTROCHIMIE. — *Nouvelles données concernant le transfert de charge pour le système* Fe^{2+}/Fe^{3+} *sur le platine en milieu* $HClO_4$. Note (*) de Mme **Éliane Momot** et M. **Guy Bronoël**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction Fe^{2+}/Fe^{3+} est bien adaptée à la vérification des théories modernes du transfert, puisque cet échange, en principe, n'implique pas une liaison forte entre les réactifs et l'électrode. Toutefois, un grand nombre des résultats obtenus sont inexploitables parce que les grandeurs déterminées n'ont pas été corrigées d'une façon rigoureuse de la diffusion. Par ailleurs les expériences faites en présence d'ions SO_4^{--} impliquent une complexation des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} et une adsorption spécifique des anions dans la double couche. En fait même dans les travaux [(1), (2)] où l'électrolyte support est $HClO_4$ des anomalies dans le comportement du système Ox/Red sont signalées. Certaines [courbures de $\log I = f(\eta)$] sont expliquées (2) par une variation de α conformément à la théorie de Levich (3); d'autres, relatives à un ordre de réaction différent de 1 sont inexpliquées. Toutefois il est suggéré que ces anomalies sont dues à un changement de la surface en fonction du potentiel. Dans ces conditions, les valeurs publiées pour les courants d'échange notamment sur platine sont incertaines.

Ayant mis en évidence [(4), (5)] l'existence d'un large domaine de potentiel où le platine est recouvert par PtOH, il nous a paru nécessaire d'étudier la réaction Fe^{2+}/Fe^{3+} en tenant compte du recouvrement en PtOH existant à chaque potentiel.

Les conditions expérimentales sont les suivantes : disque de platine poli mécaniquement, de rugosité connue (4); milieu $HClO_4 . 10^{-1}$ M; avec trois concentrations en espèces Ox/Red; température : 25°C. Les courbes de polarisation stationnaires $I = f(\eta)$ ont été obtenues à des vitesses de rotation pour l'électrode variant de 1 500 à 9 500 tr/mn.

En se plaçant à une surtension cathodique importante, telle que le recouvrement en PtOH soit approximativement nul ($370 < E < 450$ mV/ENH) et la réaction inverse étant négligeable on peut écrire :

$$(1)\quad \frac{1}{I_M} = \frac{1}{I_{O_M} \exp -(\beta z F \eta/RT)} + \frac{1}{I_\infty^c} = \frac{1}{I_{O_M} \exp -(\beta z F \eta/RT)} + \frac{1{,}61\, \nu^{1/6}}{z F Fe_O^{3+} D^{2/3} \omega^{1/2}},$$

avec : ν, viscosité cinématique; D, coefficient de diffusion et ω, vitesse angulaire. A surtension constante, on doit donc observer une relation linéaire entre $1/I_M$ et $\omega^{-1/2}$, ce qui a été vérifié expérimentalement. Comme D et ν sont connus on peut confronter la valeur de la pente de la droite $1/I = f(\omega^{-1/2})$ avec celle calculée à partir de ces données. Un accord à mieux de 5 % est obtenu, ce qui donne une bonne précision quant à la détermination de I_∞^c. Par ailleurs, ce bon accord est l'indice d'un couplage limité à la diffusion et au transfert de charge. Dans ce même domaine de potentiels, connaissant I_∞^c, on peut obtenir le courant corrigé de la diffusion I_M^*. On constate que l'on n'obtient pas rigoureusement une droite lorsqu'on trace $I_M^* = f(\eta)$. Comme Angell et Dickinson on suppose donc que α varie avec η suivant la relation de Levich (3) :

$$(2)\quad \alpha = \frac{1}{2} + \frac{z F \eta}{2 E_s},$$

avec : E_s, énergie de réorganisation du solvant autour de l'ion. Dans ce cas en exprimant I_M^* par rapport à I_{O_M} et en tenant compte de (2) :

$$\text{(3)} \qquad I_M^* \exp - 0{,}5 \frac{z F \eta}{RT} = y = I_{O_M} \exp \frac{z^2 F^2 \eta^2}{2 RTE_s}.$$

Comme y est connu il est possible de tracer la relation $\log y = f(\eta^2)$. Conformément à (3) on trouve effectivement une droite. D'après la valeur expérimentale de la pente on peut trouver la valeur E_s, qui est de 20 kcal/mol. Or, il est connu que $E_s = 4\,\Delta H$, où ΔH est l'enthalpie de la réaction Red/Ox. Levich a donné, pour ΔH, une valeur comprise entre 5 et 5,5 kcal/mol, valeur qui est jugée actuellement la plus convenable d'après Trasatti [6], compte tenu, à la fois des évaluations théoriques et des mesures de chaleur de réaction. La théorie de Levich paraît donc vérifiée tant du point de vue qualitatif que quantitatif en ce qui concerne la dépendance du potentiel sur le coefficient de transfert α.

L'ordonnée à l'origine de la droite donne la valeur de I_{O_M}, qui a été déterminée pour trois séries de concentrations différentes : C_I, Fe^{2+} : $2{,}48.10^{-7}/Fe^{3+}$: 10^{-7}; C_{II}, Fe^{2+} : $14{,}8.10^{-7}/Fe^{3+}$: $2{,}6.10^{-7}$; C_{III}, Fe^{2+} : $43{,}5.10^{-7}/Fe^{3+}$: $43{,}5.10^{-7}$ (concentrations exprimées en mol.cm³). On constate que les valeurs de $I_{O_M}/[Fe^{2+}]^{1/2}\,[Fe^{3+}]^{1/2}$ sont très peu différentes et comprises entre 12,7 et 13,2 A.cm. I_{O_M} déterminé expérimentalement peut être confronté aux prévisions théoriques. D'après Levich, en négligeant les effets de double couche [terme : $\exp -(z\,F\,\Phi_2/RT)$], le courant d'échange peut être exprimé sous la forme

$$\text{(4)} \qquad I_O = K' z F \bar{\rho}\, \delta f(L, E_s) [Ox]^{1/2} [Red]^{1/2} \exp - \frac{E_s}{4\,RT},$$

avec : $\bar{\rho}$, densité d'état au niveau de Fermi; δ, épaisseur au plan d'Helmholtz; L, intégrale d'échange.

Cette expression est équivalente à

$$\text{(5)} \qquad I_O = z F \frac{KT}{h} \delta \exp \frac{\Delta s}{RT} [Ox]^{1/2} [Red]^{1/2} \exp - \frac{\Delta H}{RT}.$$

Pour le système Fe^{2+}/Fe^{3+} des évaluations théoriques de $T\,\Delta s$ ont été effectuées par Hush [8] qui a trouvé une valeur de $-7{,}5$ kcal/mol. Pour E_s on peut prendre la valeur de 20 kcal/mol que nous avons déterminée. Pour δ on prendra le diamètre d'une molécule d'eau soit $2{,}76.10^{-8}$ cm. Dans ces conditions on trouve pour $I_O/[Fe^{2+}]^{1/2}\,[Fe^{3+}]^{1/2}$, une valeur de 12,95 A.cm. Il est remarquable que cette valeur est comprise dans la plage des valeurs expérimentales. Ce calcul effectué à partir des données de Hush conduit donc à une expression du courant d'échange dans laquelle n'intervient pas la densité d'état puisque ce Δs est uniquement fonction de l'arrangement solvant/ion, et par suite, en l'absence d'effet de double couche I_O serait indépendant de la nature de l'électrode. Les variations de I_O avec la nature du métal, qui ont été observées dans d'autres travaux seraient donc imputables à des effets indirects de double couche incluant, d'après Trasatti, le mode d'orientation des dipôles H_2O à la surface des différents métaux. Encore convient-il

de ne retenir pour l'analyse que les I_O spécifiques, comme dans notre cas, du métal réellement nu. A ce sujet on notera que notre valeur expérimentale du courant d'échange est plus faible que celle trouvée par Bockris.

Pour un potentiel plus cathodique que +430 mV/ENH, il convient de tenir compte du recouvrement en PtOH. Le courant mesuré est la somme du courant I_{ox} développé sur PtOH et du courant I_M relatif au métal nu. Connaissant I_{O_M}, la valeur de α à chaque surtension et la fraction $(1-\theta)$ de surface nue, on calcule le courant I_M^* à chaque potentiel et on peut alors en déduire la valeur du courant I_M résultant du couplage avec la diffusion en connaissant les courants limites. Par soustraction du courant mesuré on accède à $I_{O_{ox}}$. Pour les surtensions très faibles ($\eta < 10$ mV), en considérant la densité de courant I_{O_∞}/θ, on peut écrire :

$$\frac{\theta}{I_{ox}} = \frac{1}{\eta}\left[\frac{RT}{zF}\left(\frac{1}{I_{O_{ox}}} + \frac{1}{I_\infty^a} + \frac{1}{I_\infty^c}\right)\right] + \frac{\alpha_{ox}}{I_\infty^a} - \frac{\beta_{ox}}{I_\infty^c}. \tag{6}$$

Dans ces conditions α étant peu différents de 0,5, les deux derniers termes sont sensiblement constants. On observe effectivement une relation linéaire entre les inverses de I_{ox} et de η. On tire $I_{O_{ox}}$ de la valeur de la pente. Cette démarche est justifiée par le fait que à l'aide des valeurs trouvées pour $I_{O_{ox}}$ et I_{O_M}, valeurs tirées l'une d'un domaine de surtensions inférieures à 10 mV, l'autre pour $\eta > 300$ mV, il a été recalculé une courbe de polarisation globale pour 300 mV $< \eta <$ 10 mV qui diffère de moins de 2 % de la courbe expérimentale.

Par ailleurs on constate, alors que $I_{O_M}/[Fe^{2+}]^{1/2}[Fe^{3+}]^{1/2}$ était constant avec les concentrations, une nette variation de ce terme pour les réactions sur PtOH. La valeur relative du courant d'échange étant d'autant plus grande que les concentrations sont plus faibles :

$$C_I : \quad I_{O_{ox}}/[Fe^{2+}]^{1/2}[Fe^{3+}]^{1/2} = 154{,}2 \text{ A.cm}$$

et pour

$$C_{III} : \quad I_{O_{ox}}/[Fe^{2+}]^{1/2}[Fe^{3+}]^{1/2} = 34{,}3 \text{ A.cm.}$$

Un tel effet peut être attribué à un échange sur PtOH comprenant une étape d'adsorption. De plus on observe que les valeurs de $I_{O_{ox}}$ sont pour les concentrations faibles nettement supérieures à celles de I_{O_M}. Dans le cas d'un échange sur PtOH la structure locale de la double couche est modifiée, la position des particules réagissantes est différente par rapport à celle existant sur le platine et les électrons échangés ne proviennent pas des mêmes niveaux énergétiques. Cette situation est à l'opposé de celle caractéristique des échanges Fe^{2+}/Fe^{3+} sur les vrais oxydes (PtO notamment) où il est bien connu que les courants d'échange sont toujours plus faibles que sur les métaux nus ([9]). Enfin on remarquera que, pour des concentrations élevées (supérieures à C_{III}) la valeur de I_{O_∞} devient peu différente de celle de I_{O_M}. Dans ce cas il devient alors possible, comme il est généralement fait, de considérer la surface du platine comme uniforme du point de vue réactionnel en oubliant le recouvrement en PtOH.

Enfin, signalons que lorsque de telles expériences sont effectuées sur des électrodes qui ont été soumises au préalable à des traitements d'activation du type « Gilman »,

on ne relève pas une augmentation du courant, qui est alors du même ordre que sur les électrodes polies mécaniquement. Ceci est sans doute lié au fait que les traitements d'activation électrochimiques de ce genre ont essentiellement pour effet, comme nous l'avons signalé par ailleurs [10], la mise en évidence des atomes des sous-plans 100 et 110, et que ceux-ci, pour des raisons stérique, ne peuvent intervenir dans le transfert Fe^{2+}/Fe^{3+}.

(*) Séance du 26 novembre 1973.

(1) J. O'M. Bockris, R. J. Mannan et A. Damjanovic, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 1898.
(2) D. H. Angell et T. Dickinson, *J. Electroanal. Chem.*, 35, 1971, p. 55.
(3) V. G. Levich, dans *Physical Chemistry*, éd. Eyring, Henderson et Jost, 9, Academic Press, New York, 1970, chap. 12.
(4) E. Momot et G. Bronoël, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1485.
(5) E. Momot et G. Bronoël, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 721.
(6) D. Galizzioli et S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 1973, p. 367.
(7) V. G. Levich, *Adv. Electrochem. Eng.*, 4, 1966, p. 249.
(8) N. S. Hush, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1961, p. 557.
(9) A. C. Makrides, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 392.
(10) G. Bronoël et J.-C. Pesant, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 489.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Dosages volumétrique et conductimétrique de modèles et de polymères portant des fonctions carboxylique et sulfonamide dans le diméthylformamide et la n-butylamine.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Fenyo**, **Jacques Beaumais** et **Eric Sélégny**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous décrivons un processus opératoire adapté au dosage des fonctions carboxylique et sulfonamide portées par des modèles et des polymères préparés par condensation d'aminoacides et de sulfochlorures. La technique volumétrique dans le diméthylformamide en présence de bleu de thymol permet de déterminer les fonctions carboxylique; dans la *n*-butylamine, on dose simultanément les fonctions carboxylique et sulfonamide en présence d'azo-violet. Ces résultats sont explicités en termes de pK des groupements dans l'eau et les solvants utilisés. La méthode est étendue aux polyacides carboxyliques simples dans le diméthylformamide.

Le titrage des groupements fonctionnels portés par un polymère est un moyen simple et précis pour l'identification et le contrôle de la structure chimique. Nous avons préparé des petites molécules ainsi que des polysulfonamides nouveaux [(1), (2)] dont la chaîne principale porte deux types de fonctions acides : $-COOH$ et $-SO_2-NH-$. Toutefois, ces composés sont très peu solubles dans l'eau sous forme acide. Afin d'éviter des dosages en retour, nous avons adapté à partir des nombreuses techniques existantes pour le dosage des fonctions sulfonamide, une méthode de titrage direct en milieu organique. Les solvants les plus utilisés sont le diméthylformamide (DMF) et les solvants très basiques tels la pyridine, l'éthylènediamine, la *n*-butylamine (n-$BuNH_2$) [(3) à (9)]. Des techniques aussi variées que la volumétrie, la conductimétrie, la potentiométrie sont décrites.

La méthode la plus appropriée, surtout pour les polymères, s'est révélée être la volumétrie (éventuellement contrôlée par conductimétrie) dans le DMF et la n-$BuNH_2$.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Réactifs et solutions :

— Alcool méthylique distillé sur du magnésium.

— Diméthylformamide pur « Prolabo ».

— *n*-butylamine « Prolabo ».

— Acétone « RP Prolabo ».

— Solution 0,1 N de méthylate de sodium « pract. Fluka » dans l'alcool méthylique, standardisée par l'acide benzoïque « RP Prolabo ».

— Solution de bleu de thymol « Merck » à 0,3 % dans l'alcool méthylique.

— Solution saturée d'azo-violet (*p*-nitrophénylazo-4 résorcinol) dans le benzène.

Modèles et polymères. — Les préparations sont décrites dans des publications antérieures [(1) pour les modèles, (2) pour les polymères].

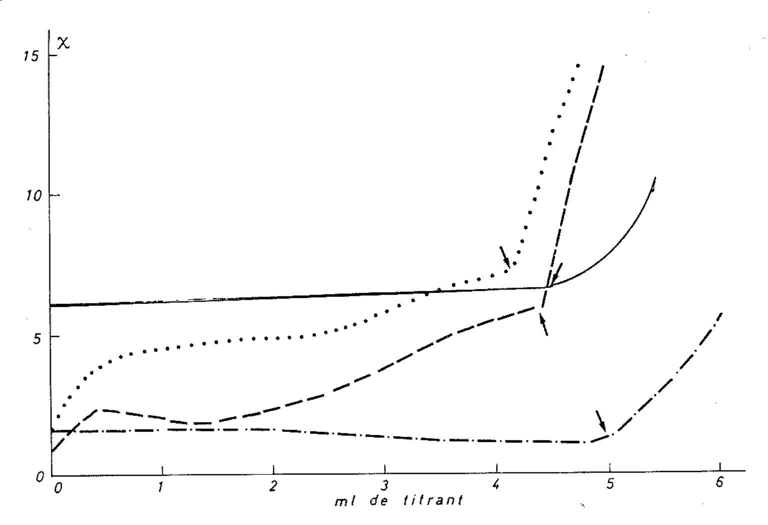
Appareillage. — Le dosage est effectué à l'aide d'un ensemble automatique « Tacussel » comprenant une burette de 10 ml « Scriptoburap » qui délivre le titrant (CH_3ONa) et qui est couplée à un conductimètre CD 07 (électrode de mesure CM 02) et à un enregistreur potentiométrique « Sefram Graphispot ». Le point équivalent est déterminé à la fois par le changement de couleur de l'indicateur coloré et la courbe conductimétrique.

TABLEAU

	Solvant DMF				Solvant n-$BuNH_2$			
	M th.	M tr.	Bl. Thy.	Conduc.	M th.	M tr.	Az Viol.	Conduc.
Modèles								
(I) N-tosyl L-α-alanine : $CH_3—CH(COOH)—NH—SO_2—C_6H_4—CH_3$	243	244	+	—	121,5	120	+	+
(II) N-tosyl β-alanine : $HOOC—(CH_2)_2—NH—SO_2—C_6H_4—CH_3$	243	239	+	—	121,5	120	+	+
(III) N-*p*-méthoxyphénylsulfonyl L-phénylalanine : $C_6H_5—CH_2—CH(COOH)—NH—SO_2—C_6H_4—OCH_3$	335	339	+	—	167,5	164	+	+
(IV) N-tosyl L-phénylalanine : $C_6H_5—CH_2—CH(COOH)—NH—SO_2—C_6H_4—CH_3$	319	322	+	—	159,5	158	+	+
(V) N-*p*-hydroxyphénylsulfonyl L-phénylalanine : $C_6H_5—CH_2—CH(COOH)—NH—SO_2—C_6H_4—OH$	321	165	=	—	107	110	+	+
(VI) N-tosyl L-tyrosine : $HO—C_6H_4—CH_2—CH(COOH)—NH—SO_2—C_6H_4—CH_3$	335	332	+	—	111,6	114	+	+
(VII) N—N′-ditosyl L-lysine : $CH_3—C_6H_4—SO_2—NH—CH(COOH)—(CH_2)_4—NH—SO_2—C_6H_4—CH_3$	454	448	+	—	151,3	148	+	+
Polymères								
(VIII) Polycondensat de la L-lysine et du disulfochlorure-1,3 benzène (PLL) de motif de répétition : $(—SO_2—C_6H_4—SO_2—NH—CH(COOH)—(CH_2)_4—NH—)_n$	348	355	+	=	116	118	+	+
(IX) PLL N—N′-diméthylé : $(—SO_2—C_6H_4—SO_2—N(CH_3)—CH(COOH)—(CH_2)_4—N(CH_3)—)_n$	376	373	+	—	376	368	+	+
(X) PLL ester éthylique : $(—SO_2—C_6H_4—SO_2—NH—CH(COOC_2H_5)—(CH_2)_4—NH—)_n$	–	–			188	191	+	+

Détermination du point équivalent : satisfaisant +; médiocre =; mauvais —.
M th. : Masse équivalente théorique; M tr : Masse trouvée; Bl. Thy. Bleu de thymol; Az. Viol. : Azo-Violet.

Mode opératoire. — On pèse dans un bécher de 100 ml, environ 0,5 méquiv de modèle; on ajoute 50 ml de solvant (DMF ou n-$BuNH_2$) fraîchement neutralisé par CH_3ONa (virage des indicateurs colorés respectivement du jaune au bleu pour le bleu de thymol dans le DMF et du rouge au bleu pour l'azo-violet dans la n-$BuNH_2$). Le passage en solution des modèles est instantané et on effectue le titrage immédiatement, sous agitation magnétique.



Titrages conductimétriques (échelle arbitraire) par le méthylate de sodium (↗ changement de couleur de l'indicateur coloré).

— — — — Polyacide acrylique dans le DMF;
. . . . Copolymère acrylamide-acide acrylique dans le DMF;
———— N-tosyl L-α-alanine dans la n-$BuNH_2$;
—·—·—·— PLL dans la n-$BuNH_2$.

Les polymères sont dissous au préalable dans l'acétone (2 ml, puis 50 ml de DMF, ou bien 10 ml puis 40 ml de n-$BuNH_2$, cette proportion étant nécessaire pour éviter la précipitation durant le titrage).

RÉSULTATS. — Ils sont rassemblés dans le tableau. Nous estimons que la méthode est fiable à $\pm$ 2 %, ce qui, compte tenu du mode opératoire simplifié que nous proposons est satisfaisant. Seul le dosage volumétrique est significatif dans le DMF, tandis que les deux techniques sont également valables dans la n-$BuNH_2$ (*fig.*).

Nous avons montré ([1]) que les pK_a dans l'eau des fonctions carboxylique et sulfonamide étaient de 3,4 et 12. Dans le DMF qui a une constante diélectique assez élevée ($\varepsilon = 37$), les acides du type R—COOH sont plus faibles que dans l'eau ([10]). Ils restent toutefois suffisamment forts pour être titrés.

Nous avons d'ailleurs remarqué par viscométrie un effet polyélectrolytique lors de la dilution de PLL [formule (VIII)] par le DMF. Les fonctions phénol de (V) et (VI) ont des pK dans l'eau respectivement de 8,3 et 10,5. Seules les premières sont titrées, ce qui situe entre 9 et 10 les pK_{H_2O} limites. Il est donc normal que les fonctions sulfonamide soient inaccessibles au dosage dans ce solvant. En général, seuls les sulfonamides d'amines primaires

dont l'azote est lié directement à un noyau aromatique sont suffisamment acides dans le DMF en raison de l'effet électroattracteur du noyau aromatique ([6]).

La constante diélectrique de la n-$BuNH_2$ est assez faible ($\varepsilon = 5{,}3$), mais son caractère très basique permet le titrage d'acides peu dissociés dans l'eau. Ceci justifie que l'on détermine simultanément les groupes $-COOH$ et $-NH-$ (et éventuellement $-OH$).

En conclusion, la méthode que nous décrivons est expérimentalement simple, d'une précision suffisante et utilisable en particulier pour doser des polymères porteurs de fonctions acide faible (carboxylique) et/ou très faibles (sulfonamide).

Nous l'avons appliquée pour contrôler (*fig.*) :

– la synthèse de PLL et les résultats d'une N-alkylation partielle ou totale de ses fonctions sulfonamide;

– des échantillons de polyacides soit acrylique ou méthacrylique difficiles à doser potentiométriquement dans l'eau et pour lesquels la conductimétrie dans le DMF semble très appropriée, soit pour des copolymères résultant de l'hydrolyse partielle de polyacrylamides N-substitués ([11]) et insolubles dans l'eau pour des taux d'hydrolyse faibles.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

([1]) J. C. Fenyo, J. Beaumais, E. Sélégny, M. Petit-Ramel et R. P. Martin, *J. Chim. Phys.*, 2, 1973, p. 299.

([2]) J. Beaumais, J. C. Fenyo et E. Sélégny, *Europ. Polym. J.*, 9, 1973, p. 15.

([3]) E. Mutschler et H. Rochelmeyer, *Pharmazie*, 15, 1960, p. 582.

([4]) J. S. Faber, *J. Pharm. and Pharmacolog.*, 6, 1954, p. 187.

([5]) V. Vespe et J. S. Fritz, *J. Amer. Pharm. Assoc.*, 41, 1952, p. 197.

([6]) J. S. Fritz et R. T. Keen, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 308.

([7]) C. Ciampa, C. Grieco et C. Silipo, *Farmaco (Pavia) Ed. Pract.*, 21, 1966, p. 77.

([8]) F. Cassani, *La Chimica e l'Industria*, 53, 1971, p. 834.

([9]) S. K. Chatterjee et N. D. Gupta, *J. Polym. Sci.*, 11, 1973, p. 1261.

([10]) G. Charlot et B. Trémillon, *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 354.

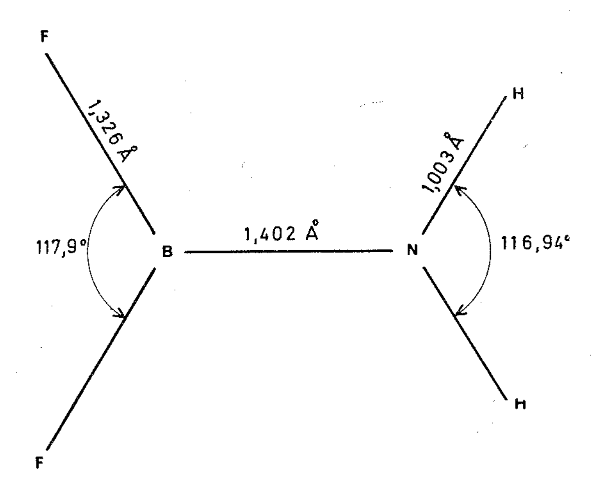
([11]) C. Braud, M. Vert et E. Sélégny (à paraître dans *Makromol. Chem.*).

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
E. R. A. 471 *du C. N. R. S.,*
Faculté des Sciences et Techniques
et Institut Scientifique de Haute Normandie,
Université de Rouen,
boul. de Broglie,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique de l'aminodifluorobore*, $H_2N\text{-}BF_2$. Note (*) de MM. **Claude Leibovici, Jean-François Labarre** et **Fernand Gallais**, Membre de l'Académie.

La structure électronique de la molécule $H_2N\text{-}BF_2$ est calculée au moyen des méthodes CNDO et INDO en utilisant la géométrie microondes tout récemment proposée par Lovas et Johnson. On montre ainsi que : *a.* les écarts à la valeur 120° des angles FBF et HNH sont dus aux interactions *répulsives* (N. . . F) et (B. . . H); *b.* la multiplicité de la liaison B—N est importante, comparée à celle de la liaison P—N dans le composé $H_2N\text{-}PF_2$; *c.* le transfert de charge le long de la liaison B—N (*dirigé du bloc* BF_2 *vers le bloc* NH_2) est en conséquence *extrêmement faible* (0,015 électron).

Tout récemment ([1]) a été caractérisée pour la première fois, par action du trifluorure de bore sur l'ammoniac, la molécule $H_2N\text{-}BF_2$ dont la structure moléculaire a été déterminée par spectroscopie microondes (*fig.*).



Géométrie moléculaire ([1]) utilisée pour les calculs.

Cette molécule est plane, de symétrie C_{2v} et son moment dipolaire, déduit de mesures d'effet Stark effectuées sur le spectre microondes, a été trouvé égal à (2,596 ± 0,003) debyes.

Depuis plusieurs années déjà, notre laboratoire s'est consacré entre autres à l'étude de la structure électronique des acides de Lewis que constituent les composés tricoordonnés du bore ([2]) et il nous a paru intéressant d'analyser d'un point de vue purement théorique la structure électronique de cette nouvelle molécule, ceci d'autant plus que la géométrie proposée présente *a priori* deux particularités remarquables : les angles FBF et HNH diffèrent d'une part sensiblement de la valeur 120° à laquelle on aurait pu s'attendre sur la base d'une planéité exacte et la longueur de la liaison bore-azote (1,402 Å) est d'autre part l'une des plus faibles qui ait jamais été observée dans la chimie du bore tricoordonné ([3]).

L'étude théorique a donc été conduite en faisant appel aux méthodes CNDO/2 et INDO désormais classiques ([4]) en adoptant intégralement les paramètres et formalismes proposés par les auteurs dans leurs Mémoires originaux.

Dans un premier temps, en conservant aux liaisons leurs longueurs expérimentales, nous avons cherché à minimiser l'énergie totale de la molécule en fonction des sept angles, de liaisons ou dièdres, qui définissent un édifice du type $X_2A\text{-}BY_2$; cette recherche d'extrémum a été réalisée à l'aide d'une méthode de plus grande pente adaptée aux programmes quantiques utilisés ([5]). Sans vouloir reporter ici l'ensemble des résultats obtenus, nous nous bornerons à signaler qu'un tel calcul confirme la parfaite planéité de la molécule ainsi que sa symétrie C_{2v}. Quant aux angles de valence calculés

$$(F-B-F)_{calc} = 114{,}7^\circ \quad \text{et} \quad (H-N-H)_{calc} = 113{,}0^\circ,$$

ils sont en accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales obtenues à partir des spectres microondes ([1]). Il est en outre intéressant de noter que le calcul reproduit très correctement le fait que l'angle FBF est légèrement plus ouvert que l'angle HNH.

Un découpage de l'énergie totale de la molécule en ses composantes mono et bicentriques :

$$E_{tot} = \sum_A E_A + \sum_{A<B} E_{AB}$$

et l'analyse de la variation de chacun des 21 termes ainsi définis en fonction de la valeur des deux angles FBF et HNH montre que la fermeture de ces derniers (par rapport à la valeur 120°) est due uniquement aux interactions *répulsives* (N...F) et (B...H); la nature de ces interactions dans l'espace se trouve justifiée par le fait que, comme nous le verrons plus loin, les atomes B et H sont chargés positivement, contrairement aux atomes d'azote et de fluor. Les valeurs numériques des termes E (B...H) et E (N...F) obtenues pour la géométrie expérimentale de la molécule sont respectivement égaux (calcul CNDO/2) à +6,1 et +16,1 kcal/mole.

Dans un second temps, on a calculé, pour la géométrie expérimentale, la structure électronique de l'édifice. Les résultats, reproduits dans le tableau, montrent tout d'abord

TABLEAU

Structure électronique de $H_2N\text{-}BF_2$

		Calcul CNDO	Calcul INDO
Charges nettes	ΔQ (B)	+0,526	+0,602
	ΔQ (N)	—0,293	—0,293
	ΔQ (F)	—0,255	—0,294
	ΔQ (H)	+0,139	+0,139
Charges σ	P_σ (B)	1,989	1,896
	P_σ (N)	3,536	3,547
	P_σ (F)	5,377	5,418
Charges π	P_π (B)	0,486	0,502
	P_π (N)	1,757	1,746
	P_π (F)	1,879	1,876
Populations de Wiberg	W_{BN}	1,297	1,302
	W_{BF}	1,032	0,999
	W_{NH}	0,958	0,956
Moment dipolaire	μ_{at} (debyes)	2,270	2,533
	μ_{sp} (»)	0,729	0,586
	μ_M (»)	2,999	3,119

la quasi-inexistence d'un transfert de charge le long de la liaison bore-azote : on obtient en effet un transfert de charge *du bloc* BF_2 *vers le bloc* NH_2 qui est à peine égal à 0,015 électron alors que, dans son ensemble, l'édifice moléculaire est très fortement polarisé.

L'analyse des populations de Wiberg (6) met pour sa part en évidence une forte localisation des liaisons chimiques avec apparition d'une certaine multiplicité sur la liaison (B—N) ($W_{BN} = 1,3$) : si l'on conserve leur crédit aux relations généralement invoquées comme existant entre la longueur d'une liaison covalente et son caractère de liaison multiple, on est amené à conclure que la liaison (B—N) de l'aminodifluorobore, qui est caractérisée par une longueur particulièrement courte et en conséquence par une multiplicité particulièrement importante pour un composé du bore tricoordonné, est réellement dotée d'un caractère π notable : l'indice de Wiberg obtenu (1,3) est en effet du même ordre de grandeur que celui qu'un calcul CNDO/2 récent nous a permis de proposer (1,23) pour la liaison (P—N) de l'édifice $H_2N\text{-}PF_2$ (7) et l'on sait que cette liaison est celle dont la multiplicité est la plus forte parmi toutes les liaisons phosphore-azote existant dans des composés non cycliques.

C'est ce caractère π qui explique la faible valeur du transfert de charge observé le long de la liaison (B—N) dans $H_2N\text{-}BF_2$.

Signalons enfin que les méthodes CNDO et INDO conduisent pour la molécule d'aminodifluorobore à un moment dipolaire total égal à quelques 3,0 debyes (tableau), valeur qui est en accord satisfaisant avec l'expérience.

(*) Séance du 2 janvier 1974.

(1) F. J. LOVAS et D. R. JOHNSON, *J. Chem. Phys.*, 59, 1973, p. 2347.

(2) C. LEIBOVICI et J.-F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 68, 1971, p. 726; C. LEIBOVICI, *J. Mol. Structure*, 11, 1972, p. 141; C. ASLANGUL, R. DAUDEL, F. GALLAIS et A. VEILLARD, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 33; C. LEIBOVICI et J.-F. LABARRE, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 404; F. CRASNIER, C. LEIBOVICI et. J.-F. LABARRE, *J. Mol. Structure*, 14, 1972, p. 405; M. GRAFFEUIL, J.-F. LABARRE, C. LEIBOVICI et E. TAILLANDIER, *J. Mol. Structure*, 15, 1973, p. 367; M.-C. BACH, F. CRASNIER, J.-F. LABARRE et C. LEIBOVICI, *J. Mol. Structure*, 16, 1973, p. 89 et *J. Fluorine Chem.*, 3, 1973, p. 409; G. ROBINET, J.-F. LABARRE et C. LEIBOVICI, *Chem. Phys. Lett.*, 22, 1973, p. 356.

(3) Dans l'état actuel des choses, il semble que les extrêmes aient été observés respectivement dans la molécule $(CH_3)_2N\text{-}BCl_2$ (1,379 Å) et dans le mono-B-aminoborazine (liaison B—N extra-cyclique : 1,489 Å).

(4) *Cf.* par exemple : J. A. POPLE et D. L. BEVERIDGE, *Approximate Molecular Orbital Theory*, Mac Graw-Hill, New York, 1970.

(5) A. DARGELOS, *Thèse*, Pau, 1972.

(6) K. WIBERG, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 1083.

(7) M.-C. BACH, C. BRIAN, F. CRASNIER, J.-F. LABARRE, C. LEIBOVICI et A. DARGELOS, *J. Mol. Structure*, 17, 1973, p. 23.

Centre National de la Recherche Scientifique,
Laboratoire de Chimie de Coordination,
B. P. 4142,
31030 *Toulouse-Cedex*

et

Centre de Recherches de la S. N. P. A.,
avenue Jules-Ferry,
64000 *Pau.*

CHIMIE THÉORIQUE. — *L'énumération graphe-théorique des molécules caténées ou nouées.* Note (*) de M. **Dennis H. Rouvray**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous présentons une méthode graphe-théorique pour l'énumération des structures chimiques qui possèdent une structure caténée. Nous décrirons aussi l'énumération des molécules qui existent en forme d'un simple filament noué.

Quelques molécules qui possèdent une structure caténée ou nouée ont été préparées et caractérisées dans le laboratoire (1). Dans une Note précédente (2) nous avons décrit une nouvelle méthode pour la représentation de telles molécules. Cette représentation nécessite que chaque anneau d'une structure caténée se dépeigne par le sommet d'un graphe dual. Toutes les fois que deux anneaux dans une structure quelconque sont enlacés, les sommets du graphe dual se font relier. Dans tous les autres cas les sommets restent non reliés.

Nous démontrons maintenant qu'on peut bien énumérer toutes les sortes possibles des structures caténées en utilisant notre notation graphe-théorique. Chaque structure caténée possédera un graphe dual caractéristique. Ce graphe donne une représentation topologique du type d'enlacement dans chaque structure, comme l'indique la figure 1.

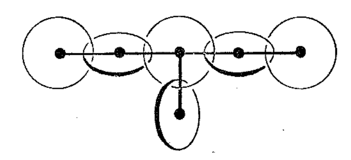


Fig. 1. — La représentation topologique d'une structure caténée par un graphe dual.

La comparaison des graphes duals avec les structures caténées, desquelles ils tirent leur origine, laisse apparaître que l'énumération des graphes duals qui ont un nombre quelconque n des sommets, rendra toutes les structures caténées qui contiennent n anneaux. [Nous assumons ici que les structures se forment en enlacements simples des anneaux.]

Ainsi, pour faire notre énumération, il faut que nous obtenions une formule mathématique qui puisse donner le nombre total des graphes connexes qui possèdent n sommets, où $n \geqq 2$. Dans la figure 2 nous illustrons tous les graphes connexes possibles de quatre sommets.

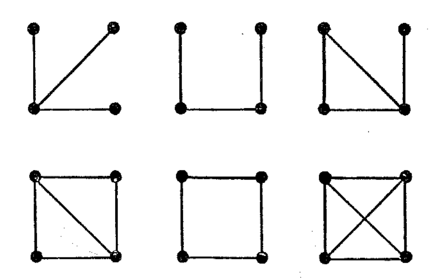


Fig. 2. — Une illustration de tous les graphes connexes qui possèdent quatre sommets.

Plusieurs formules mathématiques sont à présent disponibles pour l'énumération des graphes connexes. Ce problème est traité au commencement dans l'étude des gaz monoatomiques par Riddell et Uhlenbeck ([3]). Il est discuté plus tard d'un point de vue purement mathématique par Harary ([4]). Dans ces deux traitements, la méthode d'énumération dépend essentiellement d'une application du théorème d'énumération de Pólya ([5]).

Le nombre des graphes non connexes $n(k, l)$ et le nombre des graphes connexes $c(k, l)$ qui possèdent k sommets et l arêtes, est rendu par l'expression suivante :

$$n(k, l)+c(k, l) = \binom{(1/2)\,k(k-1)}{l}. \tag{1}$$

Un résultat explicite pour la détermination de $n(k, l)$ est donné par Riddell et Uhlenbeck ([3]) comme suit :

$$n(k, l) = \sum_{r=2}^{k} \frac{(-1)^r}{r} \mathop{S'}_{k_i} \frac{k!}{k_1!\,k_2!\ldots k_r!} \binom{\sum_{i=1}^{r} (1/2)\,k_i(k_i-1)}{l}, \tag{2}$$

où r est une indice courant sur les k sommets et k_i signifie le i-ième sommet. Dans la sommation S' tous les k_i partent de l'unité, et le tiret indique que la condition

$$k_1+k_2+\ldots+k_r = k \tag{3}$$

tient toujours. Dans le cas spécial où $l > (1/2)(k-2)(k-3)+1$ l'équation (2) se réduit au résultat suivant :

$$n(k, l) = k\binom{(1/2)(k-1)(k-2)}{l}. \tag{4}$$

La soustraction de $n(k, l)$, dont on peut obtenir la valeur de l'équation (2) ou (4), de toutes les deux parties de l'équation (1) donne la valeur exigée de $c(k, l)$. En outre, l'addition de tous les $c(k, l)$ possibles pour un k quelconque rend le nombre total des graphes connexes pour tous les l.

Un tableau des résultats pour les valeurs des $c(k, l)$ jusqu'à $k = 8$ se présente dans le tableau I. Cette énumération montre que le nombre $c(k, l)$ s'agrandit rapidement avec k. Il paraît donc invraisemblable que tous les [7] et [8]-caténanes possibles seront préparés dans le laboratoire.

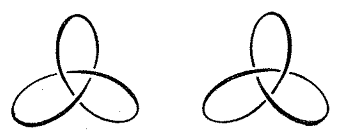


Fig. 3. — Les deux projections qui existent pour un nœud en forme d'un tréfoil.

L'énumération des molécules nouées, pour lesquelles nous avons donné aussi une représentation graphe-théorique ([2]), peut être réalisée en utilisant des résultats sur les nœuds obtenus par Tait au siècle dernier [([6]), ([7])]. Ses travaux se fondent essentiellement sur une analyse des croisements des fils alternativement au-dessus et au-dessous du filament simple qui forme le nœud.

TABLEAU I

Le nombre total des graphes connexes c (k, l) sur k sommets

Nombre des sommets k	Nombre des graphes connexes $c(k, l)$
2	1
3	2
4	6
5	21
6	112
7	853
8	11 117

TABLEAU II

Le nombre des nœuds qui se forment d'un simple filament

Nombre des croisements du filament	Nombre des nœuds
3	1
4	1
5	2
6	3
7	7
8	18
9	41

Une compilation des résultats pour des croisements jusqu'à neuf se trouve dans le tableau II. On peut remarquer que le nombre des nœuds n'égale pas le nombre total des projections des nœuds. Par exemple, le nœud simple qui se forme par trois croisements et qu'on appelle un tréfoil, a deux projections, comme l'indique la figure 3.

(*) Séance du 19 novembre 1973.

(1) G. SCHILL, *Catenanes, Rotaxanes, and Knots*, New York, Academic Press, 1971.
(2) D. H. ROUVRAY, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 239.
(3) R. J. RIDDELL et G. E. UHLENBECK, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 2056.
(4) F. HARARY, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 78, 1955, p. 445.
(5) G. PÓLYA, *Acta Math.*, 68, 1937, p. 145.
(6) P. G. TAIT, *Trans. Roy. Soc. Edin.*, 28, 1877, p. 145.
(7) P. G. TAIT, *Trans. Roy. Soc. Edin.*, 32, 1884, p. 327.

Département de Chimie,
University of the Witwatersrand,
Johannesburg,
Afrique du Sud.

CHIMIE GÉNÉRALE. – *Conclusions du Colloque concernant les propriétés et la structure des apatites d'intérêt biologique* [(1), (2)]. Note (*) de M. **Georges Chaudron**, Membre de l'Académie.

Ce Congrès a porté sur deux domaines qui peuvent paraître très différents, puisqu'il s'agit de la cristallographie des apatites et de leur intérêt biologique. Les apatites constituent en effet une importante famille de solides isomorphes dont l'étude s'est développée très rapidement depuis plusieurs décennies. C'est ainsi qu'un premier Colloque international sur les phosphates minéraux fut organisé sous le haut patronage de la Société chimique de France et il s'est tenu en 1967 à Toulouse. Près de 150 participants venus de 18 pays ont assisté à cette réunion. Dans ce congrès, il était question, en particulier, des phosphates naturels et du rôle de fluor dans leur solubilité. En 1968, un Symposium international sur l'hydroxyapatite et ses dérivés s'est réuni au Bureau of Standards de Washington, où ont été considérés plutôt les questions d'ordre cristallographique, chimique et physique. Ces apatites jouent un rôle tout particulièrement important, puisqu'elles constituent la substance minérale des tissus calcifiés. Elles intéressent les biologistes et les odontologistes.

Le présent Colloque a donc étudié principalement deux sujets : la cristallographie des apatites, et les propriétés des apatites biologiques. A l'heure actuelle, grâce aux progrès réalisés dans l'étude des apatites, il est permis d'envisager des échanges de connaissances très fructueux dans ces deux domaines.

Qu'il me soit permis de rappeler en quelques mots les caractéristiques vraiment particulières des phosphates apatitiques. Ces composés minéraux présentent une structure relativement complexe. D'autre part, ils possèdent de nombreuses possibilités de remplacement total ou partiel des ions calcium par des ions de charges variées (alcalino-terreux, plomb, terres rares, sodium) ou celui des ions fluor par des ions chlore, hydroxyle, carbonate, oxyde, peroxyde, et celui des ions PO_4 par des ions CO_3 ou HPO_4, ou encore par des ions tels que AsO_4 ou VO_4. Ces remplacements ne provoquent en général que de faibles altérations du réseau cristallin. En outre, on peut considérer que l'on est toujours en présence de composés non stœchiométriques.

D'autre part, la cristallographie des apatites présente un caractère très particulier : c'est l'existence, dans la structure, de tunnels qui jouent un rôle essentiel dans le cas de diverses propriétés. Suivant les dimensions de ces tunnels, on peut concevoir la possibilité de certains échanges d'ions, ou leur impossibilité. Par exemple, on peut indiquer que certains phosphates peuvent fixer les ions calcium et fluor pour former de la fluorapatite. Mais ils ne peuvent pas fixer, dans les mêmes conditions, le chlorure de calcium, car les ions chlore sont plus volumineux que les ions fluor et, de ce fait, ils ne peuvent pas pénétrer dans les tunnels du réseau de l'apatite. On observe un effet inverse lorsque l'on envisage le phosphate de strontium qui peut fixer le chlore.

***

Ce Colloque a donc permis, pour la première fois, une large confrontation entre les cristallographes et les physicochimistes engagés dans l'étude de la structure et des propriétés des apatites naturelles et synthétiques, d'une part, et les physicochimistes et pathologistes

des tissus calcifiés, plus familiarisés avec les processus biologiques de formation et de destruction des apatites qui entrent dans la constitution de ces tissus, d'autre part. De la sorte, il a permis pour la première fois de prendre en considération les trois partenaires qui interviennent dans la physiologie et la pathologie des tissus calcifiés : le support organique, le « fluide » qui assure les transports ioniques et les cristallites d'apatite.

La composition chimique complexe des solides dérivés de la fluorapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ a été étudiée dans la conférence de Montel, qui a mis en évidence la non stœchiométrie de la plupart des apatites, les multiples possibilités de substitution que présente leur réseau cristallin, et l'influence de ces substitutions sur les propriétés chimiques des apatites. En particulier, l'introduction d'ions carbonate CO_3^{2-} dans deux types de site, d'ions hydrogénophosphate HPO_4^{2-} ou pyrophosphate $P_2O_7^{4-}$, oxyde O^{2-}, sodium, magnésium, qui intervient dans les apatites des tissus calcifiés, a été envisagée : il est ainsi apparu que les apatites des tissus calcifiés ne sont certainement pas des constituants inertes, mais au contraire des solides aptes à évoluer en fonction de la composition des milieux chimiques ou biologiques où ils se trouvent.

La structure cristalline des apatites a été décrite par Young, qui a mis en évidence de nombreuses relations entre les propriétés des apatites semblables aux apatites biologiques et leur structure. En particulier, le rôle fondamental des tunnels parallèles à l'axe *c* de la maille apatitique, également évoqué par Montel, a été souligné. Ces tunnels permettent en effet des échanges rapides entre les cristaux d'apatite et les milieux où ils se trouvent. En outre, la non stœchiométrie des apatites biologiques a été également soulignée par Young, et notamment celle qui concerne les ions OH^- présents dans les tunnels : les relations entre cette non stœchiométrie et la symétrie de la maille apatitique ont été décrites.

Un point très important, qui a fait l'objet de nombreuses communications, concerne l'évolution des dépôts de phosphate de l'état amorphe à l'état cristallisé. Les échanges de vue sur ce point ont permis de soulever un problème de terminologie : la définition de l'état amorphe peut conduire en effet à prendre en considération soit la forme des particules (point de vue de l'histologiste), soit la désorganisation des solides à l'échelle atomique (point de vue des physicochimistes et des cristallographes).

En ne tenant compte que du second point de vue, il apparaît que, suivant les espèces animales, les phosphates sont soit amorphes, soit cristallisés sous forme d'apatites. Chez l'Homme, les deux formes apparaissent, soit simultanément, soit successivement.

De nombreux facteurs qui interviennent dans la cristallisation des phosphates naturels ont été mis en évidence : certains sont de nature chimique, tels que le rôle des ions CO_3, HPO_4, P_2O_7, Mg en substitution dans le réseau, précisé par Legeros, et l'intervention d'une hydrolyse interne des ions PO_4^{3-} révélée par Heughebaert. D'autres sont de nature biologique, comme l'acide ribonucléique, évoqué par Matthews, ou les interactions phosphate matrice organique mises en évidence par Bonucci.

L'observation des phosphates amorphes, et de phosphates très finement cristallisés a conduit en particulier Posner à souligner le rôle important des phénomènes qui interviennent à la surface des apatites. Ces phénomènes peuvent être comparables à ceux que permettent les tunnels (échanges d'ions) et la part qui revient soit aux phénomènes de surface, soit aux réactions de l'ensemble du cristal, est certainement difficile à établir.

Mais la fixation de groupements polaires à la surface des particules de phosphate joue très probablement un grand rôle dans la liaison entre cristallites et support organique.

Les relations entre cristallites d'apatite et le support organique ont fait l'objet de nombreux exposés et en particulier de la conférence de Bachra. Les recherches ont porté soit sur les tissus eux-mêmes, soit sur des processus de formation *in vitro* de dépôts de phosphates sur des supports de collagène : les expériences réalisées *in vitro* ont en particulier révélé des sites privilégiés sur les fibrilles de collagène où se produit la germination des cristallites de phosphate. Mais il semble que la formation des cristaux fasse intervenir des globules d'origine cellulaire, localisés initialement entre les fibrilles de collagène. Le mode de liaison qui s'établit entre support et cristallites, qui fait peut être intervenir des glycoprotéines, reste à déterminer : il est intéressant de souligner à ce sujet que les fortes interactions entre protéines ou acides nucléiques et cristallites d'apatite permettent une séparation chromatographique de ces substances biologiques sur colonne d'apatite.

Les processus de formation des cristallites d'apatite, dans les tissus calcifiés, font également intervenir, à l'origine, des vésicules : exposés dans la conférence de Matthews, ces processus ont fait également l'objet des travaux de Slavkin. Ces vésicules semblent intervenir dans des tissus différents des tissus calcifiés, comme l'a montré Bonucci.

On peut donc penser, comme Juster et Balmain-Oligo, que la minéralisation des tissus fait intervenir des processus différents, et qu'il existe une relation étroite entre élément minéral et support organique.

Certains ions, comme les ions pyrophosphate $P_2O_7^{4-}$, peuvent intervenir comme régulateurs de la formation des précipités de phosphate, de leur cristallisation ou de leur dissolution. La précipitation et la dissolution des phosphates constituent les deux processus qui interviennent en permanence dans la régulation du métabolisme phosphocalcique : les ions pyrophosphate, ou les diphosphonates qui leur ressemblent, constituent ainsi une thérapeutique efficace des troubles du métabolisme phosphocalcique, proposée par Fleisch.

La dissolution des apatites constitue le processus fondamental de la carie dentaire, étudiée dans la conférence de Brown et dans plusieurs exposés. L'aspect thermodynamique et cinétique de cette dissolution interviennent, et sont liés l'un à l'autre : l'effet de membrane de la zone extérieure de l'émail constitue un facteur thermodynamique important, qui agit sur les vitesses de dissolution relatives des ions Ca et PO_4. Par ailleurs, la solubilité des apatites est fonction de leur composition : il en résulte une plus grande vitesse de dissolution de l'apatite présente à l'intérieur de la dent, par rapport à l'apatite de surface. Cependant, les travaux de Frank ont montré que la dissolution des tissus dentaires est un phénomène très complexe.

La réactivité des cristaux d'apatite dans les tissus osseux a été étudiée par Baud, qui a mis en évidence de nombreuses substitutions anioniques (F^-, Cl^-, CO_3^{2-}) ou cationiques (Sr^{2+}) au cours du processus *in vivo*. Cette réaction, *in vivo* ou *in vitro*, avec les ions F^-, Sr^{2+}, terres rares et transuraniens, a fait l'objet de nombreux exposés : le fluor apparaît ainsi comme une thérapeutique de l'ostéoporose, tandis que la fixation d'éléments radioactifs par les tissus osseux retient en particulier l'attention d'équipes françaises.

Cependant, l'aptitude du réseau apatitique à participer à des réactions d'hydrolyse ou d'oxydoréduction intracristallines, à fixer l'oxygène moléculaire, doit être également prise en considération, en plus des réactions plus classiques d'échanges d'ions.

Cette confrontation a permis d'engager des travaux en commun entre physiologistes, pathologistes, physicochimistes et cristallographes qui permettent d'espérer de très intéressants résultats. Mais il faut tenir le plus grand compte, dans cette perspective, des possibilités nouvelles offerte par l'émission ionique secondaire décrite par Castaing et Lefèvre au cours de la session sur la méthodologie : cette méthode, qui permet de suivre des variations de composition sur des distances aussi faibles qu'une distance interatomique, est appelée à rendre les plus grands services dans l'étude de la constitution et des propriétés des apatites d'intérêt biologique.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

(1) G. Chaudron, *Colloque international du C. N. R. S.*, Paris, septembre 1973 (à paraître).

(2) G. Montel et G. Chaudron, *Comptes rendus* (à paraître).

Université de Paris VI,
Laboratoire de Recherches métallurgiques,
11, *rue Pierre-et-Marie Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les arséniates doubles alcalins-alcalino-terreux.* Note (*) de Mmes **Najia Ariguib-Kbir**, **Réjane Stahl-Brasse** et M. **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des systèmes K_3AsO_4-$M^{II}(AsO_4)_2$-H_2O où M^{II} = Ca, Sr ou Ba, a permis de caractériser quatre nouveaux sels : $KCaAsO_4.8H_2O$ orthorhombique, $KCaAsO_4.7H_2O$ hexagonal, $KSrAsO_4.8H_2O$ et $KBaAsO_4.8H_2O$.

Par analyse thermogravimétrique, $KCaAsO_4.8H_2O$ et $KCaAsO_4.7H_2O$ fournissent respectivement le bi et le monohydrate mal cristallisés tandis que $KSrAsO_4.8H_2O$ et $KBaAsO_4.8H_2O$ se décomposent en donnant, l'un, l'arséniate tristrontique apatitique et l'autre, l'arséniate tribarytique anhydre.

L'analyse thermique différentielle et la diffraction des rayons X en montée de température ont confirmé l'existence de deux états polymorphiques dans tous les cas.

En poursuivant des recherches sur les arséniates doubles alcalins alcalino-terreux ([1]), nous avons étudié ([3]) les systèmes K_3AsO_4-$M_3^{II}(AsO_4)_2$-H_2O (M^{II} = Ca, Sr ou Ba) à 22°C et mis au point la préparation des quatre arséniates doubles qui apparaissent.

Le rapport $M^{II}O/As_2O_5$ étant toujours égal à 3, nous avons considéré ce système comme ternaire et avons choisi le triangle rectangle pour le représenter. Les orthoarséniates trialcalino-terreux sont très peu solubles dans l'eau et encore moins en présence d'orthoarséniate tripotassique; les courbes de solubilité sont donc pratiquement confondues avec l'axe sur lequel sont portées les concentrations en K_3AsO_4 et nous avons défini les diagrammes d'équilibre par leurs points doubles P_1 et P_2 pour lesquels nous donnons la composition des solutions *s* et des solides S dans le tableau suivant :

TABLEAU I

M^{II}		Ca	Sr	Ba
s_1	% K_3AsO_4	0,1	0,2	4,5
	% $M_3^{II}(AsO_4)_2$	7.10^{-3}	3.10^{-3}	2.10^{-2}
S_1		$Ca_3(AsO_4)_2.10H_2O$ + $KCaAsO_4.8H_2O$	$Sr_3(AsO_4)_2.6H_2O$ + $KSrAsO_4.8H_2O$	$Ba_3(AsO_4)_2.6$ ou 18 H_2O + $KBaAsO_4.8H_2O$
s_2	% K_3AsO_4	55	54,8	55,6
	% $M_3^{II}(AsO_4)_2$	$< 10^{-4}$	Traces	Traces
S_2		$KCaAsO_4.8H_2O$ + $K_3AsO_4.7H_2O$	$KSrAsO_4.8H_2O$ + $K_3AsO_4.7H_2O$	$KBaAsO_4.8H_2O$ + $K_3AsO_4.7H_2O$

Dans le cas du calcium, nous avons isolé un deuxième sel double métastable $KCaAsO_4.7H_2O$ dont le domaine d'existence s'étend de 47 à 53 % de K_3AsO_4 en solution et qui se transforme, après quelques jours d'agitation, en $KCaAsO_4.8H_2O$ stable.

Cet arséniate ayant le même degré d'hydratation que $NH_4CaAsO_4.7H_2O$, nous avons entrepris des recherches sur les arséniates doubles d'ammonium et d'alcalino-terreux. Alors que les essais avec le baryum n'ont abouti jusqu'ici qu'à l'obtention d'un arséniate barytique, ceux avec le strontium fournissent des produits ayant des compositions voisines de celles correspondant à $NH_4SrAsO_4.3H_2O$ et à $NH_4SrAsO_4.7H_2O$ et d'autres pour lesquels on aurait $(NH_4)_4Sr(AsO_4)_2.xH_2O$.

Par diffraction des rayons X, nous avons déterminé les systèmes cristallins des sels de calcium :

– $KCaAsO_4 . 8 H_2O$ est orthorhombique avec

$$a = 7,099 \pm 0,004 \text{ Å}; \quad b = 7,142 \pm 0,001 \text{ Å}; \quad c = 11,702 \pm 0,008 \text{ Å}; \quad Z = 2.$$

Les extinctions relevées sur le spectre de poudre satisfont à une maille à base A centrée.

– $KCaAsO_3 . 7 H_2O$ est hexagonal avec

$$a = 12,240 \pm 0,006 \text{ Å}; \quad c = 6,380 \pm 0,003 \text{ Å} \quad \text{et} \quad Z = 3.$$

$KSrAsO_4 . 8 H_2O$ et $KBaAsO_4 . 8 H_2O$ apparemment isomorphes, sont caractérisés par leur spectre X de poudre dont nous donnons les dix premières raies (distances réticulaires en angströms précédées par l'intensité des raies).

$KSrAsO_4 . 8 H_2O$: 6,84 fff; 5,90 F; 5,29 FF; 4,64 FFF; 3,94 FFF; 3,57 F; 3,105 mf; 3,056 FFF; 2,960 F; 2,645 FF.

$KBaAsO_4 . 8 H_2O$: 6,94 mf; 5,97 mf; 5,35 mF; 4,70 FF; 3,98 FF; 3,62 mF; 3,20 f; 3,14 mF; 3,09 mF; 3,08 mF.

L'analyse thermogravimétrique de $KCaAsO_4 . 8 H_2O$ en courant d'air humide (tension de vapeur d'eau : 150 mm de mercure) conduit au bihydrate stable jusqu'à 110°C tandis que celle de $KCaAsO_4 . 7 H_2O$ aboutit au monohydrate stable jusqu'à 125°C. Ces deux hydrates ne présentent que des spectres X à bandes larges.

Lorsqu'on chauffe $KSrAsO_4 . 8 H_2O$ et $KBaAsO_4 . 8 H_2O$ en thermobalance sous air sec, ils se déshydratent totalement sans qu'on puisse mettre en évidence de produits intermédiaires. Nous avons donc opéré en courant d'air humide pour $KSrAsO_4 . 8 H_2O$ et d'azote humide pour $KBaAsO_4 . 8 H_2O$ qui se carbonate très facilement. A 86°C, $KSrAsO_4 . 8 H_2O$ fournit un mélange dans lequel on n'a pu identifier par diffraction des rayons X que l'arséniate tristrontique apatitique tandis qu'à 115°C, le spectre de rayons X du mélange issu de $KBaAsO_4 . 8 H_2O$ ne présente que les raies de l'arséniate tribarytique anhydre. Si on prolonge la chauffe au-delà de 250°C, les mélanges ainsi obtenus par hydrolyse se transforment pour donner les arséniates doubles sous leur forme anhydre.

TABLEAU II

Arséniate	Température (°C) de cristallisation	Température (°C) de transition
$KCaAsO_4$	265	800
$KSrAsO_4$	320	855
$KBaAsO_4$	250	980 (*)

(*) Trouvée également par Klément et Kresse.

L'analyse thermique différentielle et la diffraction des rayons X en montée de température ont permis de confirmer, pour les trois arséniates doubles anhydres, l'existence de deux états polymorphiques α et β signalés par Klément et Kresse [2]; on a déterminé pour chacun d'eux la température à partir de laquelle il cristallise et celle de transition entre la variété α orthorhombique et la forme β hexagonale.

En résumé, nous avons préparé quatre nouveaux sels doubles hydratés. Nous avons déterminé les mailles de $KCaAsO_4$ à 7 et $8\,H_2O$ et identifié $KSrAsO_4.8\,H_2O$ et $KBaAsO_4.8\,H_2O$ par leurs distances réticulaires.

Alors que par chauffe dans l'air humide $KCaAsO_4.8\,H_2O$ et $KCaAsO_4.7\,H_2O$ se déshydratent en donnant, l'un, le bihydrate, l'autre, le monohydrate, $KSrAsO_4.8\,H_2O$ et $KBaAsO_4.8\,H_2O$ s'hydrolysent en libérant respectivement de l'arséniate tristrontique apatitique et de l'arséniate tribarytique anhydre.

(*) Séance du 26 novembre 1973.

(1) N. Ariguib-Kbir et H. Guérin, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 767.
(2) R. Klément et P. Kresse, *Z. Anal. Chem.*, 310, 1961, p. 53.
(3) F. Schreinemakers, *Z. Phys. Chem.*, 19, 1893, p. 75.

Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles,
Bât. 414,
Université Paris-Sud,
91405 *Orsay.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure cristalline de la variété basse température de* $Na_2Mg_2Ti_6O_{14}F_2$. Note (*) de MM. **Michel Mayer** et **Guy Perez,** présentée par M. Georges Champetier.

La structure cristalline de la variété α, basse température, de $Na_2Mg_2Ti_6O_{14}F_2$ a été déterminée sur monocristal. La maille élémentaire est orthorhombique (groupe d'espace *P n m a*) avec $a = 9{,}210$ Å, $b = 2{,}962$ Å et $c = 11{,}285$ Å. Les atomes de magnésium et de titane sont répartis statistiquement à l'intérieur des octaèdres MX_6. Un groupe de quatre octaèdres MX_6 liés deux à deux par une arête constitue des feuillets en se développant selon la direction de l'axe *b*. Les feuillets mettent en commun des sommets et se disposent selon deux directions sensiblement perpendiculaires créant ainsi des tunnels à l'intérieur desquels se placent les atomes de sodium avec un taux d'occupation de 1/2.

Mumme et Reid [1] ont décrit la structure du composé non stœchiométrique de formule $Na_xFe_xTi_{2-x}O_4$ avec $0{,}75 < x < 0{,}90$. Le domaine des phases a pour limite supérieure, le composé $Na_4Fe_4Ti_4O_{16}$ isotype de $CaFe_2O_4$; la limite inférieure est atteinte avec le composé $Na_2Fe_2Ti_6O_{16}$ de symétrie monoclinique, isotype de la forme haute température β des phases $Na_2M_2^{II}Ti_6O_{14}F_2$ [2]. D'après les auteurs [1] le taux minimum d'occupation des sites de sodium serait de 3/4.

Au cours de cette étude, la variété basse température α, isotype de $Na_xFe_xTi_{2-x}O_4$ décrite [1], montre un taux de 1/2, inférieur à celui indiqué, avec conservation du squelette oxygéné. La structure de la variété α du composé $Na_2Mg_2Ti_6O_{14}F_2$ a été entreprise. Un monocristal aciculaire selon l'axe *b* de cette phase a été étudié sur un goniomètre de Weissenberg avec la radiation Cu K_α en utilisant la méthode des films multiples. La maille cristalline de dimensions : $a = 9{,}210$ Å, $b = 2{,}962$ Å et $c = 11{,}285$ Å, présente les symétries du groupe *P n m a* ou *P n* 2_1 *a*. Les intensités de 150 réflexions indépendantes des plans 0 et 1 ont été mesurées sur microdensitomètre « Vassy MD 3 ». Les corrections du facteur de Lorentz-polarisation ont été effectuées. Les facteurs de diffusion des ions sont extraits des tables publiées par Cromer et Waber [3]. A partir de la fonction de Patterson tridimensionnelle $P(u, v, w)$, les ions jouant le rôle d'atomes lourds ont pu être localisés. Ces positions correspondent aux sites 4 (*c*) proposés par Mumme et Reid. Les ions Ti^{4+} et Mg^{2+} sont concurrentiels dans ces sites. Plusieurs hypothèses de répartition ont été envisagées, la plus probable est une répartition statistique équivalente dans ces deux sites :

$$M = 3/4\,Ti^{4+} + 1/4\,Mg^{2+}.$$

Une répartition statistique homogène des anions $X = O^{2-}$ et F^- dans un rapport de 7 à 1 a été adoptée. Les positions des anions ont pu être déterminées à partir d'une carte tridimensionnelle de densité électronique obtenue après introduction des atomes lourds M. Une nouvelle densité électronique a permis de situer les atomes de sodium. Des affinements successifs, suivant la méthode des moindres carrés effectués sur ordinateur « I. B. M. » 370-165, conduisent à un facteur de reliabilité $R = 0{,}10$.

Les coordonnées réduites des atomes avec leurs déviations standard et les facteurs d'agitation thermique isotrope sont rassemblés dans le tableau.

TABLEAU

Atomes	x	y	z	B
M_1	0,0192 (7)	1/4	0,1209 (6)	0,6 (1)
M_2	0,2311 (7)	3/4	0,3392 (6)	0,5 (1)
O_1	0,1251 (20)	3/4	0,1854 (18)	1,0 (4)
O_2	0,1275 (20)	1/4	0,4094 (18)	1,0 (4)
O_3	0,3587 (18)	1/4	0,2696 (18)	0,9 (4)
O_4	0,3914 (18)	3/4	0,4595 (18)	1,0 (4)
Na	0,3966 (22)	3/4	0,1054 (20)	0,8 (5)

La figure 1 représente la projection de la structure sur le plan (0 1 0). La figure 2 montre les environnements des ions métalliques ainsi que les distances interatomiques exprimées en angstroms.

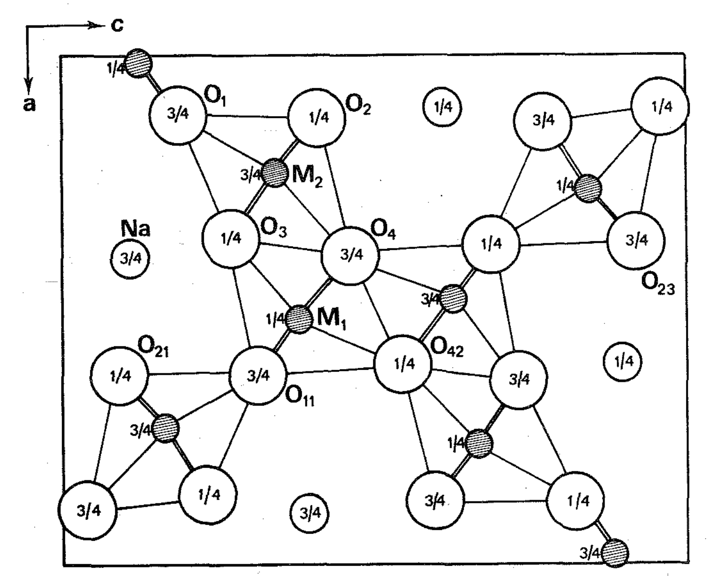


Fig. 1

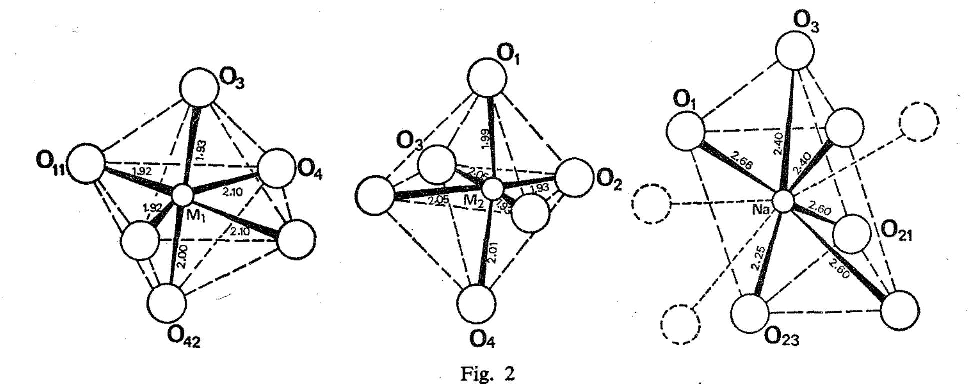


Fig. 2

La structure met en évidence (*fig.* 3) des groupements de quatre octaèdres MX_6 liés deux à deux par une arête. Le développement de ces motifs, selon la direction de l'axe *b*,

conduit à l'établissement de feuillets; ces derniers mettent en commun des sommets et se disposent selon deux directions sensiblement perpendiculaires créant ainsi des tunnels à l'intérieur desquels se logent les atomes de sodium avec un taux d'occupation de 1/2. Les structures des phases isolées renfermant un autre élément M bivalent ou trivalent sont actuellement en cours.

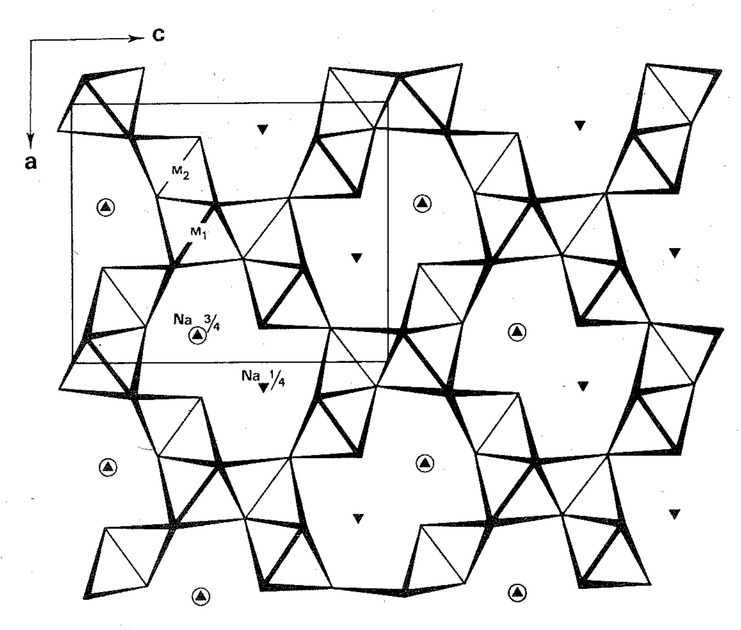


Fig. 3

(*) Séance du 26 novembre 1973.

(1) W. G. Mumme et A. F. Freid, *Acta Cryst.*, 24, 1968, p. 625.
(2) C. Gicquel-Mayer, M. Mayer, G. Perez et R. Bouaziz, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 275.
(3) D. T. Cromer et J. T. Waber, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 104.

Laboratoire de Chimie minérale et structurale,
Faculté des Sciences et Techniques,
Université de Rouen,
6, *boulevard de Broglie,*
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Caractérisation des ions* $(VO(NCS)_4, CH_3CN)^{2-}$ *et* $VO(NCS)_4^{2-}$ *par spectroscopie infrarouge.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Brunette** et **Maurice-J. F. Leroy**, transmise par M. Georges Champetier.

Les spectres infrarouges dans le domaine 200-2 500 cm^{-1} des composés $(N(C_2H_5)_4)_2(VO(NCS)_4)$ et $(N(C_2H_5)_4)_2(VO(NCS)_4, CH_3CN)$ sont reportés et discutés.

INTRODUCTION. — Les spectres infrarouges d'un certain nombre d'oxytétrathiocyanato et d'oxypentathiocyanatovanadates (IV) ont été publiés ces dernières années [(1) à (7)] mais aucune information complète concernant les spectres des composés $(TEA)_2(VO(NCS)_4, CH_3CN)$ et $(TEA)_2(VO(NCS))_4$ [avec (TEA) = tétraéthylammonium] n'a été reportée à ce jour. C'est pourquoi, nous intéressant plus particulièrement aux liaisons V—N covalentes ou de coordination, nous avons préparé et étudié ces deux composés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Préparations, analyses.* — $(TEA)_2(VO(NCS)_4, CH_3CN)$: En nous basant sur les travaux de Knox et Brown (8), nous avons fait réagir $(TEA)(VOCl_3, CH_3CN)$ (9) et KSCN dans CH_3CN de façon que (SCN) : Cl = 1. Après filtration de KCl, la solution est concentrée, $(TEA)_2(VO(NCS)_4, CH_3CN)$ est précipité puis recristallisé sous forme de beaux cristaux bleus présentant les analyses élémentaires suivantes :

44,33 % C; 7,14 % H; 16,48 % N; 21,23 % S et 8,57 % V expérimentales;

43,98 % C; 7,21 % H; 16,32 % N; 21,35 % S et 8,48 % V théoriques.

$(TEA)_2(VO(NCS)_4)$: Ce composé a été préparé par thermodécomposition quantitative de $(TEA)_2(VO(NCS)_4, CH_3CN)$. La perte de CH_3CN se produit vers 130°C ce qui est compatible avec des observations précédentes (9).

Conductibilités molaires. — Elles ont été mesurées dans CH_3CN à l'aide d'un conductimètre « Beckman » RC-18 à 25°C est à des concentrations de 10^{-3} mole/l. La valeur de 304 $\Omega^{-1}.cm^2.mole^{-1}$ trouvée pour les deux composés est en bon accord avec les conductibilités molaires d'électrolytes 1 : 2 mesurées dans les mêmes conditions [(9), (10), (11)].

SPECTRES INFRAROUGES. — Nous avons reporté dans le tableau les spectres infrarouges des composés $(TEA)_2(VO(NCS)_4)$ et $(TEA)_2(VO(NCS)_4, CH_3CN)$ comparés au spectre de $(TEA)_3(VO(NCS)_5)$ de Wasson (3). Les bandes dues à l'ion tétraéthylammonium ne sont pas reportées.

CH_3CN *coordiné.* — On trouve les bandes caractéristiques de CH_3CN coordiné non cachées par les bandes de $(TEA)^+$ ou du nujol dans le spectre de $(TEA)_2(VO(NCS)_4, CH_3CN)$ et notre attribution est en parfait accord avec celles faites par de nombreux auteurs [(9), (12), (13) et références incluses].

Fréquence d'élongation (V=O). — Elle se situe dans chacun des composés vers 1 000 cm^{-1}; et on trouve en fait deux bandes, dont l'une peut être attribuée à l'ion tétraéthylammonium. Toutefois il convient de noter le déplacement bathochrome de cette

fréquence lorsque l'on passe de l'ion $(VO(NCS)_4)^{2-}$ aux ions $(VO(NCS)_4, CH_3CN)^{2-}$ et $(VO(NCS)_5)^{3-}$ du fait de l'affaiblissement de la liaison V=O par l'addition d'un sixième coordinat en position *trans* par rapport à l'oxygène.

TABLEAU

Spectres infrarouges 200-2 500 cm^{-1}

$(VO(NCS)_4)^{2-}$	$(VO(NCS)_4, CH_3CN)^{2-}$	$(VO(NCS)_5)^{2-}$ (3)	Attribution
–	2 310 m	–	$\delta(CH_3)_{sym} + \nu(C—C)$
–	2 282 m	–	$\nu(C\equiv N)(CH_3CN)$
2 063 tF, 1	2 096 tF, 1	2 038, 2 018 F	$\nu(C\equiv N)$ (SCN)
1 014 mF	998 ép. f	1 008 tF	$\nu(V=O)$ [+ $(TEA)^+$]
998 mF	993 F	992 F	
980 ép. f	966 mf	970 m	2 δ (NCS)
–	931 mf	–	$\nu(C—C)(CH_3CN)$
852 f	836 tf	844 tf	ν (C—S)
487 m, fine	483 m, fine	478 m	δ (NCS)
–	421 f	–	δ (CCN) [+ $(TEA)^+$]
–	398 mf	–	
388 tF	362 tF	380 F	ν (V—N) (NCS)
293 f	290 f	–	Déformations d'angle
260 f	250 f, 1	–	Déformations d'angle
–	215 f	–	$\nu(V—N)(CH_3CN)$

f : faible; F : forte; t : très; m : moyen; 1 : large.
Les fréquences sont données en cm^{-1}.

Fréquences de vibration des groupes SCN. — Elles ont été attribuées par comparaison au spectre du composé $(TEA)_3(VO(NCS)_5)$ (3) ainsi qu'à l'aide des résultats obtenus par R. A. Bailey et coll. (7) sur un très grand nombre de complexes du thiocyanate. La position des bandes, en particulier de la bande moyenne et fine δ (NCS) située vers 480 cm^{-1}, nous permet de conclure que pour les trois complexes présentés dans le tableau, la liaison se fait sur le vanadium par l'atome d'azote et les bandes situées vers 360-390 cm^{-1} ont toutes été attribuées à la liaison covalente V–N.

De plus les bandes d'absorption vers 290 cm^{-1}, 260 et 250 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation d'angle coordinat-vanadium. Enfin la bande faible à 215 cm^{-1} est attribuable à la vibration d'élongation $(V-N(-CCH_3))$ par analogie au spectre de vibration de $(VOCl_3, CH_3CN)^-$ (9).

CONCLUSION. — L'étude des spectres infrarouges des composés $(TEA)_2VO(SCN)_4$ et $(TEA)_2(VO(SCN)_4, CH_3CN)$ nous a permis de préciser les fréquences de vibration d'élongation des deux types de liaisons V–N présentes dans les ions. De plus, l'addition d'une molécule d'acétonitrile sur l'ion $VO(SCN)_4^{2-}$ se traduit par un effet bathochrome plus prononcé sur ν (VO) que lors de l'addition d'un groupe SCN^-.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

(1) J. SELBIN, L. H. HOLMES Jr et S. P. MC GLYNN, *Chem. and Ind.*, 1961, p. 746-747.
(2) A. C. HAZELL, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 5745-5752.
(3) J. R. WASSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1968, p. 171-174.

(4) O. Piovesana et J. Selbin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 1969, p. 433-447.

(5) H. H. Schmidtke et D. Garthoff, *Z. Naturforsch.*, 24 A, 1969, p. 126-133.

(6) R. A. Bailey, T. W. Michelsen et W. N. Mills, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 1971, p. 3206-3210.

(7) R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen et W. N. Mills, *Coord. Chem. Rev.*, 6, 1971, p. 407-445.

(8) G. F. Knox et T. M. Brown, *Inorg. Chem.*, 8, 1969, p. 1401-1406.

(9) J. P. Brunetie et M. J. F. Leroy, Publication en cours de préparation.

(10) M. O. Workmann, G. Dyer et D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 1543-1548.

(11) J. P. Brunette et M. J. F. Leroy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 1974 (sous presse).

(12) R. J. H. Clark, R. S. Nyholm et D. E. Scaife, *J. Chem. Soc.*, A, 1966, p. 1296-1302.

(13) J. P. Brunette, R. Heimburger et M. J. F. Leroy, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2147.

Laboratoire de Chimie minérale,
École Nationale Supérieure de Chimie
de Strasbourg,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 134,
Université Louis Pasteur,
1, *rue Blaise-Pascal,*
67000 *Strasbourg.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la détermination spectrophotométrique de pK de N-phénylcarbamates.* Note (*) de MM. **Michel Bergon**, **Jean-Pierre Calmon** et **Gilbert Sartore**, présentée par M. Georges Champetier.

La recherche des meilleures conditions pour la détermination du pK est réalisée sur le paranitrophénylcarbamate de phényle. Après discussion des divers modes d'exploitation des résultats, les auteurs utilisent, pour atteindre le pK, la courbe de variation de densité optique en fonction de la concentration en ions hydroxyle.

Ces dernières années, les applications phytosanitaires ou pharmaceutiques de certains N-phénylcarbamates d'aryle ou d'alcoyle, ont suscité de nombreux travaux [(1), (2), (3)], notamment sur leur mode de dégradation et plus particulièrement sur le mécanisme de l'hydrolyse en milieu alcalin, étudié en fonction de leur structure [(4), (5), (6)]. Ainsi,

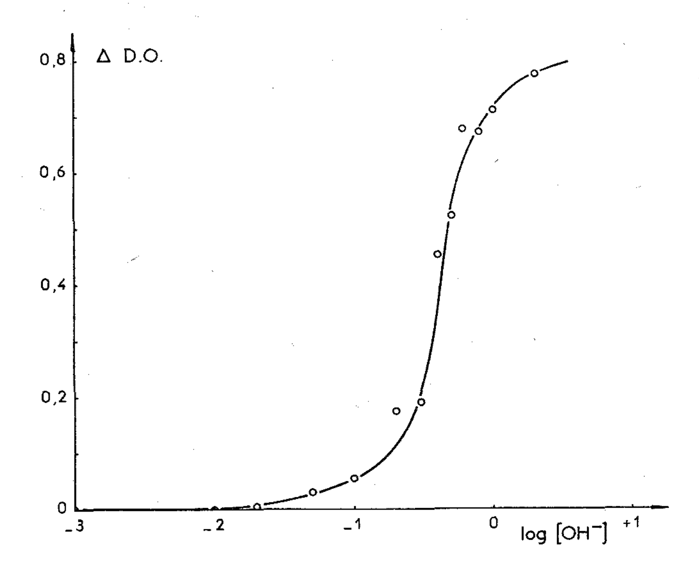
récemment en 1972, il a été montré que les carbamates N-monosubstitués de phényle ou de certains alcoyles R, pour lesquels le groupe $-$OR est un bon « groupe partant », s'hydrolysent suivant un mécanisme E_1CB. Celui-ci fait intervenir une déprotonation de l'azote, suivie de l'élimination de l'ion phénolate ou alcoolate et de la formation d'un isocyanate comme produit intermédiaire. Dans une étape ultérieure, l'isocyanate formé réagit rapidement avec l'eau ou l'ion hydroxyle pour donner l'anion de l'acide carbanilique correspondant; stable en milieu alcalin, celui-ci subit une décarboxylation en milieu acide pour conduire à l'aniline (7).

L'ionisation des carbamates, qui est une étape essentielle dans le mécanisme E_1CB de la coupure alcaline, est extrêmement faible et sa constante peut être estimée comme devant être voisine de 10^{-14}, par comparaison à celle de l'acétanilide (8). Des constantes de dissociation de tels composés n'ont pu être atteintes que tout récemment de manière cinétique (6). Cette détermination repose sur l'exactitude du mécanisme E_1CB; on peut toutefois remarquer qu'une même valeur pourrait être obtenue à partir d'une loi de vitesse qui correspondrait à un mécanisme BAC 2, pour lequel l'anion ne serait plus une forme réactive. Il nous a paru intéressant de comparer les valeurs de pK obtenues par voie cinétique à celles que l'on pourrait atteindre par des mesures directes. Nous nous sommes donc proposé de définir les meilleures conditions pour déterminer les pK des N-phénylcarbamates.

Résultats. — La faible solubilité de ces composés nous a contraints à choisir une méthode spectrophotométrique. Afin que la détermination du pK soit plus aisée, l'étude a été conduite sur un des carbamates les plus acides, le N-paranitrophénylcarbamate de phényle. En milieu aqueux, lorsque le pH varie de 12 à 14, le spectre ultraviolet du composé nitré présente un déplacement bathochromique du maximum d'absorption (de 355 à 425 nm)

qui résulte de l'ionisation du groupe $-NH-$. Au contraire pour cette même variation de pH, le N-phénylcarbamate de phényle, non substitué, d'acidité plus faible, ne montre pas de modification du spectre, l'anion se formant dans des solutions plus basiques.

Le pK du N-paranitrophénylcarbamate de phényle a été mesuré à 25°C en suivant les variations de densité optique à 425 nm dans des solutions de $1/3.10^{-4}$ mole/l en substrat pour des concentrations variables en soude. La force ionique de *un* du milieu est maintenue constante par addition du chlorure de potassium. Ces composés s'hydrolysant très rapidement en milieu alcalin [(4), (5)] nous avons déterminé les valeurs d'absorption initiale par traitement de courbes cinétiques.



La constante d'acidité K s'exprime en fonction des densités optiques D_B, D_A et D des formes ionisées, non ionisée et de leur mélange en équilibre à un pH donné par l'équation

$$D-D_A=\frac{D_B-D_A}{1+(10^{-14}/K)(1/[OH^-])}.$$

Divers procédés graphiques de détermination de la constante d'acidité K ont été utilisés. Ils consistent à porter les variations de densités optiques D ou $D-D_A$, ou encore leur expression logarithmique, en fonction du logarithme de la concentration en ions hydroxyle pour une force ionique constante [(9), (10)].

Le graphe $\log D = f(\log [OH^-])$ conduit à une courbe sigmoïde dont le point d'inflexion a pour abscisse $pK-14-(1/2)\log D_B/D_A$ à 25°C. Ne pouvant atteindre expérimentalement la valeur de D_B, nous avons écarté cette méthode au profit de la courbe $D-D_A = f(\log [OH^-])$. Le graphe de la figure ainsi obtenu permet d'avoir directement au point d'inflexion la valeur de $pK = 14+\log [OH^-] = 13,6$ à 25°C, pour une force ionique de 1. Cette valeur est difficilement comparable à celle déterminée par Hegarty et Frost par voie cinétique (12,5) dans un milieu très différent eau-dioxanne 4 : 1. Aussi nous nous proposons d'aborder une étude cinétique dans l'eau à 1 % de DMSO afin de

calculer la constante d'acidité à partir de l'expression de la loi de vitesse et de vérifier la validité de celle-ci par comparaison des valeurs de K obtenues par voies cinétique et thermodynamique.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

(1) L. W. Dittert et T. Higuchi, *J. Pharm. Sci.*, 52, 1963, p. 852.
(2) I. Christenson, *Acta Chemica, Scan.*, 18, 1964, p. 904.
(3) M. L. Bender et R. B. Homer, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3975.
(4) A. Williams, *J. C. S. Perkin II*, 1972, p. 808.
(5) A. Williams, *J. C. S. Perkin II*, 1973, p. 1244.
(6) A. F. Hegarty et L. N. Frost, *J. C. S. Perkin II*, 1973, p. 1719.
(7) S. L. Johnson et D. L. Morisson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 1323.
(8) J. Hine et M. Hine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5266.
(9) A. Williams et K. T. Douglas, *J. C. S. Perkin II*, 1972, p. 2112.
(10) A. Williams et K. T. Douglas, *J. C. S. Perkin II*, 1973, p. 318.

Laboratoire de Chimie,
École Nationale Supérieure Agronomique,
145, *avenue de Muret,*
31076 *Toulouse-Cedex.*

et

Laboratoire de Synthèse
et Physicochimie organique,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et réactivité de dérivés d'un nouvel hétérocycle à caractère aromatique : le triazaphosphole*-1.2.4.3. *Action des alcools et des amines.*

Note (*) de MM. **Yves Charbonnel** et **Jean Barrans**, présentée par M. Henri Normant.

On décrit la synthèse de dérivés d'un nouvel hétérocycle : le triazaphosphole-1.2.4.3 qui semble présenter un caractère aromatique marqué. Par action d'alcools ou d'amines on obtient des triazaphospholènes et par action de diols-1.2 des spirophosphorannes à groupement P—H.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit la synthèse de triazaphosphol-1.2.4.3 ènes-1 suivant :

(I)
$$R^1PCl_2 + R^2-\underset{\displaystyle OMe}{\underset{|}{C}}=NH \xrightarrow{Et_3N} R^2-\underset{\displaystyle OMe}{\underset{|}{C}}=N-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{P}}-R^1 + HCl$$

(A)

(II)
$$R^2-\underset{\displaystyle OMe}{\underset{|}{C}}=N-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{P}}-R^1 + MeNHNH_2 \xrightarrow{Et_3N} R^2-C{=\!=}N + MeOH + HCl$$

(cycle : C—N(H)—P(R^1)—N(Me)—N=C)

(B)

$$(R^1 = -CH_3,\ -C_6H_5 \text{ et } R^2 = -i\,C_3H_7,\ -C_6H_5)$$

Si l'on répète cette synthèse avec un dichlorophosphite R^3OPCl_2 et $R^2 = -C_6H_5$, le mélange réactionnel brut présente en résonance magnétique nucléaire de ^{31}P un signal à -82.10^{-6} correspondant à un composé du type (B) et un signal à -261.10^{-6}. Après distillation du mélange on obtient une fraction principale (C) dont l'analyse élémentaire conduit à la formule brute $C_6H_5\,(CN_3P)\,CH_3$, ce qui correspond à une perte de R^3OH par rapport à (B). Le spectre de RMN de ^{31}P de (C) présente un signal fin à -256.10^{-6} et un signal très fin à -261.10^{-6} dont les intensités varient avec le mode opératoire et la nature de R^3.

Ces déplacements chimiques sont comparables à celui du diazaphosphole :

(cycle : Me—C=C(H)—P=… ; Me—C=N—N(C_6H_5)—P)

$$\delta^{31}P = -225.10^{-6} \quad ([3])$$

(D)

L'étude en spectroscopie infrarouge ne montre aucune bande ν (C=N) dans la région 1 500-1 650 cm^{-1} comme dans le cas de (D), dont le caractère aromatique a été démontré ([3]).

Le spectre de RMP de (C) montre deux doublets (J = 6,5 et 1 Hz) dans les mêmes rapports d'intensité que les signaux de RMN de ^{31}P (-256 et -261.10^{-6}) attribuables aux motifs

```
 –N——P–        et      –N——N——P–
  |   |                 |   |   |
 CH3                   CH3
```

L'ensemble de ces considérations permet de conclure que le mélange (C) est formé des deux isomères :

```
C6H5–C–N                    C6H5–C=N
     ||   ⟍P        et           |    ⟍P
     N–N⟋                    Me–N–N⟋
        |
        Me
```

(C I) $\begin{cases} \delta\, ^{31}P = -256.10^{-6} \\ ^{3}J_{H-P} = 6{,}5 \text{ Hz} \end{cases}$ (C II) $\begin{cases} \delta\, ^{31}P = -261.10^{-6} \\ ^{4}J_{H-P} = 1 \text{ Hz} \end{cases}$

L'obtention du mélange (C I)+(C II) s'explique au niveau de la réaction (II), la méthylhydrazine pouvant attaquer l'atome de phosphore de (A) par l'un ou l'autre de ses atomes d'azote ([4]).

La position à champ très faible des signaux de RMN de ^{31}P montre que ces hétérocycles possèdent un caractère aromatique comme les composés (D) et les phosphorines ($\delta = -178{,}2.10^{-6}$) ([5]) où l'important déblindage du noyau ^{31}P est dû à la délocalisation des électrons π de l'hétérocycle [([6]), ([7])].

RÉACTIVITÉ. — Les composés (C I) et (C II) sont sans action sur l'iodure de méthyle et le soufre élémentaire, ce qui confirme la délocalisation du doublet « libre » de l'atome de phosphore vers les orbitales *d* appropriées du phosphore ([6]).

a. Action des alcools et des amines. — Si (C II) ne réagit pas avec les alcools et les amines étudiés, (C I) donne lieu à des réactions exothermiques d'addition en -3.4 suivant :

```
                                                H
                                                |
C6H5–C–N                 (MeCN)         C6H5–C–N
     ||  ⟍P   +ROH      ———————→             ||   ⟩P–OR
     N–N⟋    (R2NH)                          N–N⟋     (–NR2)
        |                                       |
        Me                                      Me
```

Nous avons suivi ces réactions en RMN de ^{31}P à partir d'un mélange (C I)+(C II) dans les proportions 6/1, l'alcool ou l'amine étant toujours en excès (tableau I).

TABLEAU I

Réactif	$\delta\, ^{31}P$ ($10^{-6}/H_3PO_4$)	Réactif	$\delta\, ^{31}P$ ($10^{-6}/H_3PO_4$)
EtOH	—82	Et_2NH	—79
t-BuOH	—88,5	Morpholine	—79
C_6H_5OH	—90	Benzylamine	—70,5
β-naphtol	(*)	$C_6H_5NH_2$	(*)

(*) Pas de réaction.

Les composés formés ne peuvent être purifiés par distillation car cela entraîne la réaction inverse et le retour à (C I). Ils peuvent néanmoins être stabilisés sous la forme $>P=S$ dont nous étudions actuellement les propriétés.

b. Action des diols-1.2. — (C II) ne réagit pas avec les diols, par contre (C I) peut conduire à des spirophosphorannes à liaison P—H suivant :

Ø—C—N=P(—N(Me)—N=C) + HO—C—C—OH ⟶ (E) ⇌ (F)

(E) (F)

Avec l'éthanediol on observe un équilibre entre (E) et (F), tandis que le pinacol et la pyrocatéchine conduisent quantitativement aux spirophosphorannes (F) très purs dont cette réaction constitue une méthode de synthèse originale; leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau II :

TABLEAU II

Constantes spectrales des spirophosphoranes (F)

Diol	δ ^{31}P (H_3PO_4 85 %)	F (°C)	Infrarouge (*) (solides/KBr) ν(N—H) (cm^{-1})	ν(P—H) (cm^{-1})	RMP (Hz) $^1J_{H-P}$	J_{H-N-P}	$J_{H-C-N-P}$
HOCH₂—CH₂OH	—84 (E) / +49,5 (F)	non isolé	–	–	739	–	–
Me₂C(OH)—C(OH)Me₂	+58 (F)	108	3 270	2 300	757	15	7,5
C₆H₄(OH)₂	+46 (F)	115	3 220	2 380	802	14	8

(*) Réf. (8).

Ces résultats sont en bon accord avec ceux observés pour les spirophosphorannes

Ø—C(=N—NH)—NH—PH(O—C—C—O)

que nous avons décrits dans des publications antérieures [(9), (10), (11)]. Nous poursuivons actuellement l'étude des propriétés physiques et chimiques des composés décrits.

(*) Séance du 12 novembre 1973.

(1) Y. CHARBONNEL et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1675.
(2) V. V. NEGREBETSKII et coll., *Zh. Strukt. Khim.*, 4, 1970, p. 633.
(3) A. F. VASIL'EV et coll., *Dokladi. Akad. Nauk. SSSR*, 183, 1968, p. 95.
(4) L. K. PETERSON et G. L. WILSON, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 4281.
(5) G. MÄRKL, *Angew. Chem.*, 78, 1966, p. 907.
(6) H. OEHLING, W. SCHÄFER et A. SCHWEIG, *Angew. Chem.*, Internat. Ed., 11, 1971, p. 656.
(7) H. OEHLING et A. SCHWEIG, *Tetrahedron Lett.*, 1970, p. 4941.
(8) R. MATHIS, M. BARTHELAT, Y. CHARBONNEL et J. BARRANS, *Comptes rendus* (à paraître).
(9) Y. CHARBONNEL et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2209.
(10) Y. CHARBONNEL et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 571.
(11) R. MATHIS, Y. CHARBONNEL et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 539.

Laboratoire de Chimie P. C. IV,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses diéniques dans la série des pyrazoles. Préparation d'anilino-6 pyridines.* Note (*) de M. **François Abjean**, présentée par M. Henri Normant.

Des essais de synthèse diénique, dans la série des pyrazoles, avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle, en présence de trifluorure de bore, ont permis d'isoler des tétrafluoroborates d'anilino-pyridinium. Ceux-ci, par transposition en milieu basique, conduisent à des anilino-6 pyridines diversement substituées.

Plusieurs synthèses diéniques ont été tentées dans la série des pyrazoles. Dans le cas des pyrazoles non substitués à l'azote, les produits de la réaction sont le résultat d'une addition de Michaël [(1) à (4)]. Nous avons, nous-mêmes, montré (5) que la condensation avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle (ACDM) conduit, suivant les conditions, — en particulier les proportions molaires —, et les substituants du noyau pyrazolique, à des pyrazolyl-maléates et fumarates de méthyle, ou à des pyrazolyl-succinates de méthyle *thréo* et *érythro*. Dans le cas des pyrazoles substitués à l'azote, des travaux récents (6) signalent une synthèse diénique entre le diphényl-1.3 diméthoxy-4.5. pyrazole et l'acétylène dicarboxylate de méthyle, mais immédiatement suivie d'une rétrosynthèse.

Des chimistes canadiens [(7), (8), (9)] viennent de souligner l'intérêt des acides de Lewis comme catalyseurs de la réaction de condensation diénique avec l'ACDM dans les séries furanniques et pyrroliques.

Nous avons alors essayé, dans les mêmes conditions, la condensation des diméthyl-pyrazoles substitués à l'azote. Elle nous a conduit en définitive, et seulement pour certains substituants aromatiques, à l'obtention d'anilino-6 pyridines.

1. Condensation diénique. — *a.* L'action de deux molécules d'une solution éthérée de trifluorure de bore sur une solution, dans le chlorure de méthylène, d'une molécule de diméthyl-pyrazole N-substitué **1** provoque la formation d'un complexe **2** sous forme d'un précipité que l'on peut facilement isoler.

$$\mathbf{1}\ (\text{3,5-di-}CH_3\text{, N-R pyrazole}) + 2\ BF_3, O(C_2H_5)_2 \longrightarrow \mathbf{2}\ (\text{3,5-di-}CH_3\text{, N-R pyrazole}), 2\,BF_3$$

Quelques constantes et caractéristiques spectrographiques de ces complexes sont consignées dans le tableau suivant :

Tableau

	R	Formule brute	F (°C)	Infrarouge (pyrazole) (cm^{-1})
2 *a*................	C_6H_5	$C_{11}H_{12}N_2B_2F_6$	130-132	1 585
2 *b*................	*p*-$NO_2C_6H_4$	$C_{11}H_{11}N_3O_2B_2F_6$	110-112	1 535
2 *c*................	*p*-ClC_6H_4	$C_{11}H_{11}N_2ClB_2F_6$	136-138	1 570
2 *d*................	$COCH_3$	$C_7H_{10}N_2OB_2F_6$	150-152	1 580
2 *e*................	COC_6H_5	$C_{12}H_{12}N_2OB_2F_6$	130-133	1 590
2 *f*................	$CONH_2$	$C_6H_9N_3OB_2F_6$	136-138	1 560

Tous ces composés présentent en outre des bandes d'absorption complexes en infrarouge (KBr) dans les régions 2 500 et 3 200 cm^{-1}.

b. La condensation des complexes **2** avec l'ACDM est effectuée à reflux dans l'acide acétique glacial, pendant environ 4 h.

Dans le cas des dérivés N-substitués par des radicaux benzéniques, nous n'isolons pas les N-phényl-7 diaza-1.7 diméthyl-4.6 dicarbométhoxy-2.3 bicyclo-(2.2.1) heptadiènes-2.5 **3** normalement attendus, mais des tétrafluoroborates d'anilino-1 pyridinium **5**. Ce résultat pourrait s'expliquer par l'acidité du milieu qui provoquerait la rupture de la liaison C_4-N_7, suivant le schéma réactionnel proposé :

Nous avons pu isoler les dérivés **5** pour lesquels R = C_6H_5 **5** *a*, R = *p*-$NO_2C_6H_4$ **5** *b*, et R = *p*-ClC_6H_5 **5** *c*, dont les analyses centésimales sont correctes.

Tétrafluoroborate du dicarbométhoxy-2.3 *diméthyl*-4.6 *anilino*-1 *pyridinium* **5** *a*, F (acétone) 176-178°C.

Spectre infrarouge (KBr) : ν_{NH} 3 460, 3 390, 1 660 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$ 1735, 1 725 cm^{-1}; $\nu_{pyridine}$ 1 620, 1 550 cm^{-1}; $\nu_{C_6H_5}$ 1 590 cm^{-1}.

Spectre RMN (CD_3COCD_3) : 2,4.10^{-6} (*s*, 3 H); 2,5.10^{-6} (*s*, 3 H); 3,90.10^{-6} (*s*, 6 H); 7,10.10^{-6} (*s*, NH); 7,5.10^{-6} (*s*, 1 H); 7,7.10^{-6} (*m*, 5 H).

Tétrafluoroborate du dicarbométhoxy-2.3 *diméthyl*-4.6 *paranitro-anilino*-1 *pyridinium* **5** *b*, F (acétone) 153-155°C.

Spectre infrarouge (KBr) : ν_{NH} 3 440, 1 650 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$ 1 735, 1 730 cm^{-1}; $\nu_{pyridine}$ 1 610, 1 535 cm^{-1}; $\nu_{C_6H_5}$ 1 595 cm^{-1}.

Spectre RMN ($CDCl_3$) : 2,5.10^{-6} (*s*, 6 H); 4,0.10^{-6} (*s*, 6 H); 6,9.10^{-6} (*s*, NH) 7,5.10^{-6} (*s*, 1 H); 7,76.10^{-6} (*m*, 2 H); 8,5.10^{-6} (*m*, 2 H).

Tétrafluoroborate du dicarbométhoxy-2.3 *diméthyl*-4.6 *parachloro-anilino*-1 *pyridinium* **5** *c*.

Spectre infrarouge (KBr) : ν_{NH} 3 400, 1,655 cm^{-1}; $\nu_{C=O}$ 1 740, 1 730 cm^{-1}; $\nu_{pyridine}$ 1 550 cm^{-1}.

Spectre RMN (CF_3CO_2H) : 2,43.10^{-6} (*s*, 3 H); 2,45.10^{-6} (*s*, 3 H); 4,10.10^{-6} (*s*, 6 H); 6,77.10^{-6} (*s*, NH); 7,5.10^{-6} (*s*, 1 H); 7,7.10^{-6} (*m*, 4 H).

Dans le cas des complexes formés avec les diméthyl pyrazoles **1** N-substitués par des radicaux carbonyle :

– acétyl-1 diméthyl-3.5 pyrazole, R = $COCH_3$;

– benzoyl-1 diméthyl-3.5 pyrazole, R = CO–Φ;

– carboxamido-1 diméthyl-3.5 pyrazole, R=$CONH_2$;

la réaction de condensation diénique ne semble pas possible : il y a rupture de la liaison –N–R et retour aux diméthyl pyrazoles. Cette instabilité a d'ailleurs été signalée dans divers mémoires ([10]).

2. Transposition des N-anilino-pyridinium en anilino-6 pyridines. — Pour libérer la base organique, nous avons traité les tétrafluoroborates d'anilino pyridinium **5** par une solution concentrée de K_2CO_3. Ce traitement a provoqué la précipitation de dérivés cristallisés que les analyses spectrales nous ont permis d'identifier comme étant des N-méthyl anilino-6 pyridines **7**. Cette transposition pourrait s'expliquer par un schéma qui fait appel à des diaziridines intermédiaires **6** que nous n'avons pas isolées.

5 → **6**; **7**: **7a** R=C_6H_5; **7b** R=p.$C_6H_4NO_2$; **7c** R=p.C_6H_4Cl

Les produits suivants sont caractérisés :

Dicarbométhoxy-2.3 *méthyl*-4 N-*méthyl anilino*-6 *pyridine* **7** *a*, F (acétone) 184-186°C.

Spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{C=O}$ 1 740, 1 720 cm^{-1}; $\nu_{pyridine}$ 1 620, 1 530 cm^{-1}; $\nu_{C_6H_5}$ 1 595 cm^{-1}.

Spectre RMN (CF_3CO_2H) : 2,08.10^{-6} (*s*, 3 H); 2,46.10^{-6} (*s*, 3 H); 3,7.10^{-6} (*s*, 3 H); 3,83.10^{-6} (*s*, 3 H); 5,16.10^{-6} (*s*, 1 H); 7,6.10^{-6} (*m*, 5 H); 5,83.10^-6 et 8,6.10^{-6} (N^+H).

Dicarbométhoxy-2.3 *méthyl*-4 N-*méthyl-paranitro-anilino*-6 *pyridine* **7** *b*, F (acétone) 164-166°C.

Spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{C=O}$ 1 735, 1 725 cm^{-1}; $\nu_{pyridine}$ 1 605, 1 535 cm^{-1}; $\nu_{C_6H_5}$ 1 595 cm^{-1}.

Spectre RMN (CF_3CO_2H) : 2,1.10^{-6} (*s*, 3 H); 2,5.10^{-6} (*s*, 3 H); 3,8.10^{-6} (*s*, 3 H); 3,86.10^{-6} (*s*, 3 H); 5,2.10^{-6} (*s*, 1 H); 7,86.10^{-6} (*m*, 2 H); 8,46.10^{-6} (*m*, 2 H); 6,0.10^{-6} et 8,93.10^{-6} (N^+H);

Dicarbométhoxy-2.3 *méthyl*-4 N-*méthyl-parachloro-anilino*-6 *pyridine* **7** *c*, F (acétone) 202-204°C.

Spectre infrarouge (KBr) : $\nu_{C=O}$ 1 735, 1 720 cm^{-1}; $\nu_{pyridine}$ 1 620, 1 535 cm^{-1};

Spectre RMN (CF_3CO_2H) : 2,10.10^{-6} (*s*, 3 H); 2,46.10^{-6} (*s*, 3 H); 3,77.10^{-6} (*s*, 3 H); 3,83.10^{-6} (*s*, 3 H); 5,17.10^{-6} (*s*, 1 H); 7,5.10^{-6} (*m*, 4 H); 5,8 et 8,7.10^{-6} (N^+H).

Toutes les anilino-6 pyridines **7** obtenues présentent en infrarouge (KBr) les deux bandes larges caractéristiques des amines tertiaires : 2 840 et 2 700 cm^{-1}.

Les analyses centésimales (« Rhône-Poulenc ») des produits décrits sont en accord avec les pourcentages théoriques.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés par Mlle Hidrio sur spectrographe « Perkin-Elmer 257 ».

Les spectres RMN ont été enregistrés par MM. Joucla et Delaunay, sur « Varian T 60 » (référence interne : TMS) de l'École Supérieure d'Agriculture d'Angers.

(*) Séance du 26 novembre 1973.

(1) O. Diels et K. Alder, *Lieb. Ann.*, 439, 1932, p. 1.
(2) R. M. Acheson et P. W. Poulter, *J. Chem. Soc.*, 2, 1960, p. 2138.
(3) H. Reimlinger et C. H. Moussebois, *Chem. Ber.*, 98, 1965, p. 1805.
(4) H. Reimlinger et J. Oth, *Chem. Ber.*, 97, 1964, p. 331.
(5) F. Abjean, *Thèse 3e cycle*, Nantes, 1970.
(6) M. K. Saxena, M. N. Gudi et M. V. George, *Tetrahedron*, 29, 1973, p. 101.
(7) R. C. Bansal, A. W. Mc Culloch, A. G. Mc Innes, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 2391.
(8) A. W. Mc Culloch, B. Stanowinck, D. G. Smith et A. G. Mc Innes, *Can. J. Chem.*, 47, 1969, p. 4319.
(9) R. C. Bansal, A. W. Mc Culloch, A. G. Mc Innes, *Can. J. Chem.*, 48, 1970, p. 1472.
(10) A. N. Kost et I. I. Grandberg, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 6, 1966, p. 421.

Équipe de Recherche C. N. R. S. no 14,
Laboratoire
de Synthèse et Électrochimie organiques,
Université Catholique de l'Ouest,
B. P. no 858, 49005 *Angers-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthylation des amides-oximes. Influence de l'agent méthylant et de l'acidité du milieu.* Note (*) de MM. **Henri Gozlan**, **Robert Michelot** et **Richard Rips**, présentée par M. Henri Normant.

La méthyl-4 benzamide-oxime est méthylée sur l'azote imino et sur l'oxygène quel que soit l'agent méthylant utilisé (ICH_3, $SO_4(CH_3)_2$, FSO_3CH_3 et PF_6^- $(CH_3)_3O^+$). La méthylation sur l'azote amino n'est jamais observée. Si la réaction est effectuée en présence d'acide, une relation apparaît entre la répartition des produits formés et la nature de l'acide utilisé.

Dans le cadre d'une étude de relation structure-activité, nous avons préparé une série d'amide-oximes sur le modèle de la noradrénaline, puis, en raison des réactions de méthylation et de déméthylation dans le métabolisme des catécholamines ([1]), nous avons étudié la méthylation de la fonction amide-oxime.

Les amide-oximes sont, *a priori*, susceptibles de réagir avec les réactifs électrophiles sur l'un ou l'autre de leurs trois centres nucléophiles : oxygène, azote amino et azote imino (N') :

$$R-C\begin{matrix}\nearrow \ddot{N}-\ddot{O}-H \\ \searrow \ddot{N}H_2\end{matrix}$$

En milieu basique ou neutre, on obtient des dérivés O-substitués ([2]), tandis qu'en milieu hydroalcoolique faiblement acide (pH 5,6-5,8) c'est surtout l'azote imino qui est alkylé ([3]). La substitution de l'azote amino a été obtenue par action de sels d'amines sur les amide-oximes ([4]).

Ces données permettaient de croire que, selon les conditions expérimentales, une orientation sélective de la méthylation serait possible pour les amide-oximes. Une telle sélectivité est d'ailleurs bien connue dans le cas de molécules ambidentes de structure voisine comme les amides ([5]), les oximes ([6]) et les acides hydroxamiques ([7]).

Nous avons examiné par RMN l'action d'agents méthylants connus pour leur sélectivité vis-à-vis des molécules ambidentes ([8]), iodure de méthyle, sulfate de méthyle, fluorosulfonate de méthyle et hexafluorophosphate de triméthyl oxonium, sur la méthyl-4 benzamide-oxime et dans différentes conditions d'acidité.

Les signaux observés correspondent dans la plupart des cas à des mono-méthylations, Ils ont été comparés à ceux des trois isomères mono-substitués possibles (tableau I),

TABLEAU I

$R = CH_3-C_6H_4-$

Composés	$R-C(=N-OCH_3)NH_2$	$R-C(=N(\rightarrow O)-CH_3)NH_2$, H_2O	$R-C(=NOH)NH-CH_3$
δ ($\underline{CH_3}$) (10^{-6})	3,87 (*s*)	3,30 (*s*)	2,65 (*s*)

synthétisés de manière univoque et placés dans les mêmes conditions. Nous avons ainsi vérifié que ces composés sont thermodynamiquement stables et qu'ils ne se transforment pas au cours de la réaction étudiée en composés méthylés isomères.

Les résultats obtenus avec les différents agents méthylants, utilisés mole à mole, sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II

Agent méthylant	Solvant	T (°C)	Temps	O-méthylation (%)	N′-méthylation (%)	Amide-Oxime inchangée	r
PF_6^- $(CH_3)_3O^+$...	CD_3NO_2 / CD_3CN ([a])	30	5 mn	43	57	0	0,75
FSO_2OCH_3.......	CD_3NO_2	30	5 mn	30	70	0	0,43
	CD_3CN	30	5 mn	31	69	0	0,44
SO_2 $(OCH_3)_2$.....	CD_3NO_2	50	2 h	13	50	37	0,26
	CD_3CN	50	1 h	12	51	37	0,24
ICH_3............	CD_3NO_2	50	8 h	4	15	76 ([b])	0,27
	CD_3CN	50	4 h	8	29	56 ([b])	0,27

r étant le rapport % O-méthylation/% N′-méthylation.

([a]) Réagit avec PF_6^- $(CH_3)_3O^+$.

([b]) On obtient aussi des dérivés diméthylés et des composés non identifiés (5 % en tout).

Quelle que soit la nature de l'agent méthylant utilisé, on n'observe que des mélanges de composés O-méthylés et N′-méthylés à l'exclusion de tout dérivé N-méthylé. La méthylation est plus nettement orientée vers l'azote imino avec ICH_3 et SO_4 $(CH_3)_2$ qu'avec FSO_3CH_3 et PF_6^- $(CH_3)_3O^+$.

Par ailleurs, à la vitesse de réaction près, les résultats obtenus dans CD_3CN et dans CD_3NO_2 sont analogues.

A la suite de ces premiers résultats, nous avons examiné l'influence de l'acidité du milieu sur la réaction de méthylation par FSO_3CH_3 dans CD_3CN. Pour ce faire, nous avons ajouté cet agent à des solutions d'amide-oxime contenant des quantités croissantes d'acide deutérioacétique, trifluoracétique ou fluorosulfonique. Les résultats sont rapportés dans les tableaux III, IV et V.

TABLEAU III

Influence de CD_3COOD

Fraction molaire d'acide..........	0	0,08	0,27	0,34	0,60	0,97	1,80
O-méthylation (%)...........	31	30	29	27	30	31	32
N′-méthylation (%)..........	69	60	60	60	66	64	60
r........................	0,44	0,50	0,48	0,45	0,46	0,48	0,53

TABLEAU IV

Influence de CF_3COOH

Fraction molaire d'acide..........	0	0,08	0,15	0,20	0,42	0,45	0,52	0,62	1,00
O-méthylation (%).........	31	30	40	33	45	63	72	75	75
N′-méthylation (%)........	69	60	55	43	26	31	17	5	1
r......................	0,44	0,50	0,73	0,77	1,73	2,10	4,20	15	75

TABLEAU V

Influence de FSO_3H

Fraction molaire d'acide	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,60	0,65	0,75	0,99
O-méthylation (%)	31	21	20	20	18	12	11	12	10
N'-méthylation (%)	69	50	49	26	23	8	5	2	1
r	0,44	0,42	0,41	0,75	0,78	1,50	2,20	6,00	10,00

De ces résultats ont peut conclure que l'adjonction préalable d'une faible quantité d'acide modifie peu la répartition de la méthylation *r*. En présence d'une plus grande quantité d'acide la méthylation sur l'oxygène est relativement favorisée mais le rendement global de la réaction semble dépendre de la nature de l'acide mis en jeu.

Nous avons vérifié qu'avec FSO_3CH_3 dans CD_3NO_2 et avec $SO_4(CH_3)_2$ dans les deux solvants, il se produit un phénomène analogue.

L'absence de réactivité de l'azote amino envers différents agents méthylants, peut être rapprochée du comportement des amidrazones vis-à-vis de l'alkylation, or on sait que cette dernière est contrôlée par des facteurs thermodynamiques ([9]). Il est donc probable que la méthylation de la méthyl-4 benzamide-oxime est aussi régie par les mêmes facteurs. La formation, dans l'état de transition, d'un intermédiaire de type amidinium conjugué donc plus stable qu'un ion ammonium, pourrait être responsable de l'orientation exclusive vers l'azote imino et vers l'oxygène. A l'appui de cette hypothèse, notons que FSO_3CH_3 qui peut méthyler des amides sur l'azote ([10]) (dans de faibles proportions, il est vrai) ne méthyle pas, dans notre cas, l'azote amino. De plus, l'existence d'une chélation intramoléculaire par liaison hydrogène de l'azote amino ([11]), contribue à stabiliser, dans l'état fondamental, la délocalisation électronique :

En ce qui concerne la répartition de la méthylation entre l'azote imino et l'oxygène, on constate (tableau II) qu'il se forme toujours une quantité plus grande de dérivé N'-méthylé que de dérivé O-méthylé et que le rapport entre ces deux isomères augmente en faveur du composé O-méthylé selon

$$ICH_3 < SO_4(CH_3)_2 < FSO_3CH_3 < PF_6^- (CH_3)_3O^+.$$

Ceci est sans doute dû à la libération concomitante d'acide et à sa nature. En effet, lors de l'addition de l'agent méthylant dans un milieu acide (tableaux III, IV et V) la O-méthylation croît, pour un même acide, avec la concentration initiale de ce dernier et elle est d'autant plus importante que l'acide en question est plus fort.

En présence d'acide faible (CD_3COOD), la répartition de la méthylation est peu affectée. Si l'acide est plus fort (CF_3COOH) la quantité de sel d'amide-oxime, formé par protonation de l'azote imino, croît et l'oxygène est relativement plus disponible pour la méthylation.

Dans un milieu acide très fort (FSO_3H), il est probable que l'azote imino et l'oxygène sont tous deux protonnés, d'où une diminution globale du rendement de la réaction de méthylation.

(*) Séance du 26 novembre 1973.

(1) L. STAJARNE, in *Catecholamines*, H. BLASCHKO et E. MUSCHOLL Ed., Springer Verlag, 1972, p. 231; I. J. KOPIN, *Ibid.*, p. 270.

(2) J. D. AUBORT et R. F. HUDSON, *Chem. Comm.*, 20, 1970, p. 115.

(3) T. KANAZAWA, E. OWADA, M. YOSHIDA et T. SATO, *Nippon kaghaku Zasshi*, 76, 1955, p. 654 (*C. A.*, 51, 1957, p. 17814 *e*).

(4) J. ARMAND, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 592.

(5) B. C. CHALLIS et J. A. CHALLIS in *The chemistry of amides*, S. PATAÏ Ed., Intersciences, 1970, p. 734; H. BREDERECK, R. GOMPPER et G. TEILIG, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 537.

(6) S. G. SMITH et M. P. HANSON, *J. Org Chem.*, 36, 1971, p. 1931; S. G. SMITH et D. V. MILLIGAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2393.

(7) J. E. JOHNSON, J. R. SPRINGFIELD, J. S. HWANG, L. J. HAYES, W. C. CUNNINGHAM et D. L. MC CLAUGHERTY, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 284; M. CHEHATA, F. BOCCABEILLE, G. THUILLIER et P. RUMPF, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 445.

(8) W. J. LE NOBLE, *Synthesis*, 1, 1970, p. 1.

(9) R. F. SMITH, D. S. JOHNSON, C. L. HYDE, T. C. ROSENDAL et A. C. BATES, *J. Org. Chem.*, 36, 1971. p. 1155; R. F. SMITH, D. S. JOHNSON, R. A. ABGOTT et M. J. MADDEN, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 1344.

(10) M. G. AHMED, R. W. ALDER, G. H. JAMES, M. L. SINNOTT et M. C. WHITING, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1533.

(11) S. GOLDSCHMITT et R. LLEWELLYN, *Acta Crystal.*, 3, 1950, p. 294; W. J. ORVILLE-THOMAS et A. E. PARSONS, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 460.

H. G. et R. R. :

Unité de Pharmacologie chimique
de l'I. N. S. E. R. M.,
17, *rue du Fer-à-Moulin*,
75005 *Paris*;

R. M. :

Institut de Chimie des Substances naturelles
du C. N. R. S.,
91190 *Gif-sur-Yvette*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Additions radicalaires à des composés acétyléniques vrais. Addition de l'isobutanal à l'hexyne-1.* Note (*) de Mme **Évelyne Montaudon**, MM. **Christian Gardrat** et **Robert Lalande**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition de l'isobutanal à l'hexyne-1 conduit à un mélange d'aldéhydes β, γ-éthyléniques *cis* et *trans*. Le processus de formation débute par la scission de la liaison C—H en α de la fonction carbonyle; la scission de la liaison C—H aldéhydique n'est pas observée. La stéréochimie des composés d'addition est déterminée par les spectres RMN des alcools correspondants effectués en présence de tri-(dipivalométhanate) d'europium.

Nous avons montré ([1]) que l'addition radicalaire de l'éthanal au pentyne-1 conduit à une dicétone-1.4 ramifiée en position 2, par l'intermédiaire d'une cétone α, β-éthylénique obtenue par attaque sur l'hydrogène aldéhydique (processus *a*). Cette réaction peut être étendue à un certain nombre d'aldéhydes et d'hydrocarbures acétyléniques ([2]). Toutefois, l'addition de l'isobutanal à l'hexyne-1 conduit à des résultats différents.

En effet, le mélange isobutanal, hexyne-1, peroxyde de ditertiobutyle (rapport molaire 20/1/0,2) porté pendant 3 h à 150°C, dans un autoclave, donne une fraction d'addition (É_{25} 95-100°C; n_D^{20} 1,4374), isolée avec un rendement de l'ordre de 10 % et essentiellement constituée des isomères *cis* et *trans* du diméthyl-2.2 octène-3 al (I) dans le rapport 1/1 (dosage effectuée par RMN).

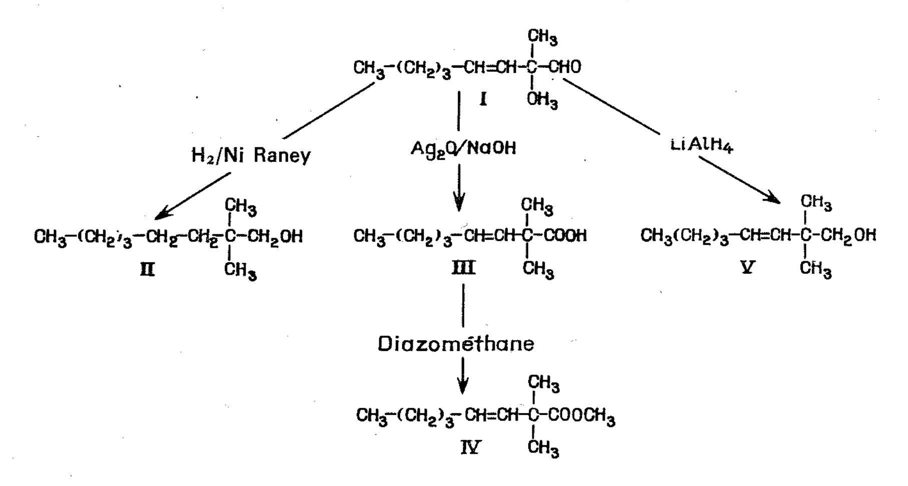
Nous avons particulièrement recherché la méthyl-2 nonène-4 one-3, normalement attendue d'après le processus *a*. Cette cétone est absente; en effet, en chromatographie, un échantillon de référence fait apparaître un nouveau pic sur le chromatogramme du produit d'addition. Nous n'avons pas pu mettre non plus en évidence une fraction de diaddition.

On peut penser que l'étape initiale procède par attaque au niveau d'un hydrogène situé sur le carbone en α du groupe carbonyle (processus *b*). Une telle scission a déjà été mise en évidence, en plus de la scission habituelle, lors de l'addition radicalaire de l'isobutanal aux oléfines ([3]).

>C(H)—C(=O)H
a → >C(H)—C·(=O) — 1°/ R—C≡C—H ; 2°/ transfert d'hydrogène → R—CH=CH—C(=O)—CH<
b → >C·—C(=O)H — 1°/ R—C≡C—H ; 2°/ transfert d'hydrogène → R—CH=CH—C(—)(—)—C(=O)H

Les aldéhydes formés au cours de la réaction, très rapidement oxydables, n'ont pu être séparés et identifiés directement; aussi la composition de la fraction d'addition est-elle

déterminée par voie chimique. Les réactions effectuées sont rassemblées dans le tableau suivant :



Diméthyl-2.2 *octène*-3 *al* (I) : $É_{25}$ 95-100°; n_D^{20} 1,4374; $\nu_{C-H\,ald.}$ 2 750 cm^{-1}. RMN [4] : deux signaux correspondant aux H aldéhydiques des deux isomères à 9,2 et $9{,}4.10^{-6}$ (rapport 1/1).

Spectre de masse (couplage avec CPG) : pic moléculaire à 154.

Méthyl-2 *nonène*-4 *one*-3 : Obtenue par condensation du bromure de *n*-butylmagnésium sur la méthyl-2 N, N-diéthylamino-5 pentène-4 one-3 selon la méthode décrite par Cuvigny et Normant [5].

$É_{0,6}$ 65°; n_D^{20} 1,4446; $\nu_{C=O}$ 1 700 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1 660 cm^{-1}.

RMN : 5,8 à $7{,}1.10^{-6}$ (spectre ABX_2, 2 H éthyléniques : J_{AB} = 16 Hz), 2,5 à 3.10^{-6} (complexe, 2 H, $C\underline{H}_2$ en α de la double liaison), 0,8 à $2{,}4.10^{-6}$ (complexe, 14 H).

Spectre de masse : pic moléculaire à 154.

Diméthyl-2.2 *octanol*-1 (II) : Identique à un échantillon de référence préparé par alkylation de l'isobutanal par le bromo-1 hexane, selon la méthode de Stork [6], puis réduction. Le point d'ébullition ($É_{24}$ 112,5°) et l'indice (n_D^{20} 1,4372) sont comparables à ceux de la littérature [7].

RMN : $3{,}3.10^{-6}$ (singulet, 1 proton $O\underline{H}$), $3{,}2.10^{-6}$ (singulet, 2 protons $C\underline{H}_2OH$), 0,9 à $1{,}3.10^{-6}$ (massif complexe, 19 H).

Acide diméthyl-2.2 *octène*-3 *carboxylique* (III) : L'oxydation argentique de (I) conduit à deux phases, l'une liquide, l'autre solide, correspondant vraisemblablement aux isomères *cis* et *trans* de (III); aucune de ces deux phases n'a pu être suffisamment purifiée.

Diméthyl-2.2 *octène*-3 *oate de méthyle* (IV) : Par méthylation de (III), on obtient un composé présentant des caractéristiques convenables.

RMN : 5,2 à $5{,}6.10^{-6}$ (complexe, 2 H éthyléniques), $3{,}6.10^{-6}$ (singulet, 3 H, $OC\underline{H}_3$), 2.10^{-6} (complexe, 2 H, $C\underline{H}_2$ en α de la double liaison), $1{,}3.10^{-6}$ (doublet, 6 H, $C\underline{H}_3$ du gemdiméthyle), $0{,}9.10^{-6}$ (complexe, 3 H, $C\underline{H}_3$ terminal).

Diméthyl-2.2 *octène*-3 *ol*-1 (V) : La réduction de (I) au moyen de l'aluminohydrure de lithium conduit aux alcools *cis* et *trans* dans le rapport 1/1 (chromatographie en phase gazeuse). Les deux isomères sont séparés par chromatographie préparative à l'aide d'un appareil A-700 sur une colonne de 30 % carbowax 20 M; le dérivé *trans* est le moins retenu. Sa pureté est supérieure à 99 %, celle de l'isomère *cis* est de l'ordre de 95 %.

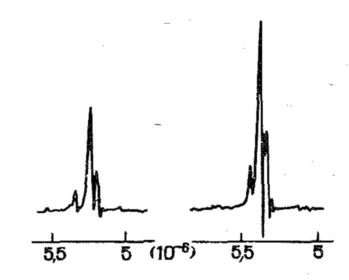


Fig. 1 Fig. 2

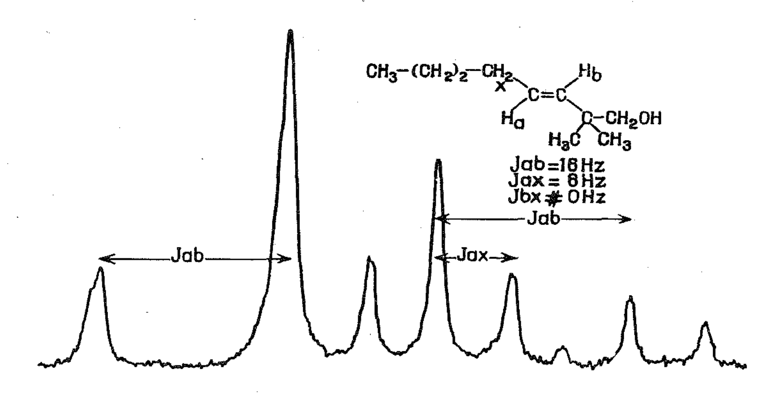


Fig. 3.

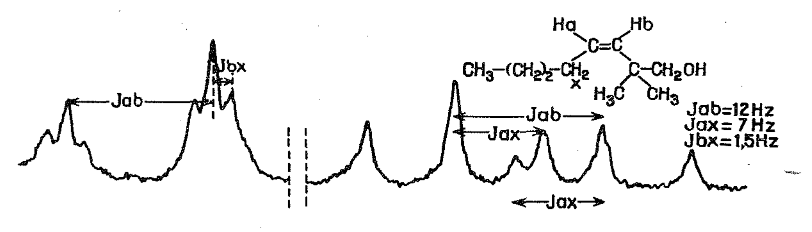


Fig. 4

Spectre de masse : il n'y a pas de différence appréciable entre le spectre des deux alcools. Pic moléculaire à 156.

Spectre infrarouge : bande vers 980 cm^{-1} pour l'isomère *trans*, vers 730 cm^{-1} pour l'isomère *cis*.

RMN : il n'est pas possible d'attribuer à l'un ou à l'autre des deux produits la configuration *cis* ou *trans*, les protons éthyléniques se présentant sous la forme d'un spectre

$AA'X_2$ (*fig.* 1 et 2). L'introduction de quantités croissantes d'Eu $(DPM)_3$ permet d'obtenir un spectre ABX_2 à partir duquel on peut mesurer directement les constantes de couplages.

– Figure 3 : J_{ab} = 16 Hz correspond à l'isomère *trans*.

— Figure 4 : J_{ab} = 12 Hz correspond à l'isomère *cis*.

De plus, les valeurs des constantes J_{bx} (proche de 0 dans la figure 3, de l'ordre de 1,5 Hz dans la figure 4) sont en accord avec cette attribution.

(*) Séance du 26 novembre 1973.

(1) E. Montaudon, C. Gardrat et R. Lalande, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 137.

(2) E. Montaudon, C. Gardrat et R. Lalande (à paraître).

(3) R. Lalande, M. J. Bourgeois et Y. Bazile, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 525; R. Lalande et M. J. Bourgeois, *Ibid.*, 273, série C, 1971, p. 1546.

(4) Tous les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil « Varian A-60 A » à 60 MHz (référence interne : TMS; solvant : CCl_4). Les concentrations d'Eu $(DPM)_3$ utilisées sont suffisamment faibles pour ne pas perturber les constantes de couplage.

(5) T. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 515.

(6) G. Stork et S. R. Dowd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2178.

(7) L. A. Shuitkova, K. V. Puzitskii, V. G. Cherkaev et Ya. T. Eidus, *Tr. Vses. Nauch-Issled. Inst. Sin. Natur. Dushist. Veshchestv.*, 1965, p. 16; *Chem. Abstr.*, 66, 1967, 85413 *x*.

École Nationale Supérieure de Chimie,
Chimie appliquée,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les propriétés des carbanions de dithioacétals portant une chaîne allylique.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia, Victorin Ratovelomanana** et **Chanh Huynh**, présentée par M. Henri Normant.

Les carbanions du titre **12** ont été obtenus par action du diisopropylamidure de lithium sur des nouveaux dithioacétals **6**, **7**, **8** et **9** du formaldéhyde qui portent d'un côté une chaîne allylique et de l'autre un groupe méthyle ou phényle. Ces carbanions évoluent rapidement à —65° par un réarrangement sigmatropique [2.3] pour donner après méthylation les dithioacétals d'aldéhydes β, γ-insaturés **14**, **15** et **16**. Le dithioacétal **9** portant un groupe S—C_6H_5 conduit par contre à un trisulfure **22** dérivant aussi d'un aldéhyde β, γ-insaturé. Les intermédiaires réactionnels conduisant à ce trisulfure sont discutés.

Deux publications récentes [(1), (2)] ont montré que les carbanions (**1**, R = alkényle ou aryle) dérivant de sulfures allyliques donnent facilement les thiolates de lithium **2**. Ces transpositions sigmatropiques [2.3] ont été beaucoup étudiées dans d'autres séries comme celles des ylures d'ammonium et de sulfonium et ont conduit à diverses applications synthétiques.

1 → **2**

Dans le cadre d'un programme portant sur de nouvelles synthèses de groupes carbonyles masqués par sigmatropie [2.3] (3), nous avons étudié la préparation et les propriétés de carbanions analogues à **1** mais portant un groupe R auxiliaire approprié. La fonction sulfure (R = —S—R') est l'un des groupes auxiliaires possibles.

3 + **4**, **5** (NaOH) → **6**, **7**, **8**, **9**; **10**; **11**

4 : R' = CH_3

5 : R' = C_6H_5

		R'	R''	R'''
74 %	**6** :	CH_3	CH_3	H
69 %	**7** :	C_6H_5	CH_3	H
61 %	**8** :	CH_3	H	CH_3
58 %	**9** :	C_6H_5	H	CH_3

Les disulfures **6-9** sont facilement obtenus en traitant des sels d' (alkylthio- ou arylthio)-méthyl mercaptans par des chlorures allyliques. Nous avons simplifié le procédé antérieur (4) en n'isolant pas les mercaptans et en utilisant directement les sels de thiouronium **4** (5) et **5** très accessibles. Un essai de préparation du disulfure **6** par une

autre voie : à partir du méthallylthiol **10** et du sulfure de méthyle et de chlorométhyle a donné un rendement plus faible.

La réaction du disulfure **6** avec 1,5 équivalent de diisopropylamidure de lithium ([6]) dans le THF à −65° pendant 30 mn, suivie d'un traitement par de l'iodure de méthyle, donne après distillation 75 % de diméthylthioacétal **14**.

Le composé analogue **8**, avec un groupe SCH_3 et une chaîne isoprényle reliée à l'autre soufre, est traité de la même manière que le disulfure **6** pour conduire à 70 % de produit de transposition **16**.

	R′	R″	R‴	
14	CH_3	CH_3	H	
15	C_6H_5	CH_3	H	
16	CH_3	H	CH_3	
17	C_6H_5	H	CH_3	53%

	R′	R″	R‴
21 :	C_6H_5	CH_3	H
22 :	C_6H_5	H	CH_3

Par contre, les composés **7** et **9** qui portent un groupe $S-C_6H_5$, traités chacun par la même base dans les mêmes conditions que précédemment mais pendant 5 mn seulement, donnent après méthylation plusieurs produits qui ont été séparés et identifiés comme étant :

— le thioanisol **23**;

— le dithioacétal **15** (41 %) à partir de **7**. Mais **9** n'a pas donné de dithioacétal **17**; ce dernier composé **17** a été préparé par action du phénylthiocarbène sur le sulfure de méthyle et de méthyl-3 butèn-2 yle ([7]);

— et enfin les trisulfures **21** et **22**. En effet **7** a donné **21** sous forme de deux isomères qui ont été séparés en chromatoplaque préparative (22 et 4 %) et qui sont bien caractérisés par leurs spectres de RMN et de masse. Leur structure est confirmée par leur transformation (par une solution d'acide sulfurique et de dinitro-2.4 phénylhydrazine dans l'éthanol à reflux) en dinitro-2.4 phénylhydrazone du méthyl-3 butèn-2 al. De même, les deux isomères du trisulfure **22** obtenus presque exclusivement à partir de **9**, sont bien caractérisés par leurs spectres et transformés en dinitro-2.4 phénylhydrazone du diméthyl-2.2 butèn-3 al ([8]).

Le schéma expose les intermédiaires réactionnels qui nous paraissent être les plus vraisemblables pour expliquer la formation des trisulfures **21** et **22**. Les réarrangements sigmatropiques [2.3] se font rapidement à $-65°$ pour conduire aux thiolates de lithium **13** qui en raison de leur structure dithiohémiacétalique, peuvent subir l'élimination de $R'-S-Li$ pour conduire aux thioaldéhydes **19**. Dans le cas de $R' = C_6H_5$, le traitement par l'iodure de méthyle donne le thioanisol **23** effectivement isolé. Mais les thioaldéhydes, dont on ne connaît guère les propriétés en raison de leur rareté et sans doute de leur réactivité exceptionnelle ([9]), ne se laissent pas isoler mais plutôt piéger *in situ* par addition du thiolate de lithium **13** pour donner un nouveau thiolate de lithium **18**. Il est possible que ce thiolate **18** soit stabilisé par une complexation intramoléculaire ([10]) à cause d'un groupe sulfure placé à bonne distance, alors que pour **13** ce serait moins favorable. **18** est finalement transformé par l'iodure de méthyle en trisulfures **21** et **22**, dont des modèles simples sont déjà connus ([11]). Les carbanions **12** avec $R' = CH_3$ ne donnent pas de trisulfures correspondant à **21** et **22** à cause probablement d'une stabilité des intermédiaires **13** avec $R' = CH_3$ plus grande que celle de **13** avec $R' = C_6H_5$. L'anion thiophénate (**20**, $R' = C_6H_5$) est en effet un groupe partant plus efficace que l'anion méthanethiolate (**20**, $R' = CH_3$), surtout dans le cas de **13** avec $R'' = H$ et $R''' = CH_3$ qui a un carbone de caractère néopentylique.

Finalement, ce procédé de transposition par les carbanions d'allylthio-méthylthio-méthanes suivi de méthylation et d'hydrolyse, devrait constituer une nouvelle voie d'accès à divers aldéhydes insaturés.

Tous les composés mentionnés dans ce travail ont été examinés en CPV et ont donné des spectres de RMN et de masse conformes à leurs structures.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

(1) J. F. Biellmann et J. B. Ducep, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 33.
(2) V. Rautenstrauch, *Helv. Chim. Acta*, 54, 1971, p. 739.
(3) Contrat D.G.R.S.T. n° 7.173.151 du 23 décembre 1971.
(4) H. Böhme, H. Fischer et R. Franck, *Ann. Chem.*, 563, 1949, p. 54.
(5) T. Hasselström, R. C. Clapp, L. T. Mann Jr et L. Long Jr, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3026; H. G. Peer, A. van der Heijden, S. B. Tjan et T. L. Van Orden, *Synth. Comm.*, 1, 1971, p. 277.
(6) Th. Cuvigny et H. Normant, *Organomet. Chem. Synth.*, 1, 1971, p. 237 ont par ailleurs indiqué que le diéthylamidure de lithium pouvait métaller l'orthothioformiate d'éthyle à —70°. Des dithioacétals ont été métallés par diverses bases : le butyllithium : E. J. Corey et D. Seebach, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 4097; T. Mukaiyama, K. Narasaka et M. Furusato, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 8641; le méthyllithium : I. Kuwajima et Y. Kurata, *Chem. Lett.*, 1972, p. 291; l'hydrure de sodium dans le DMF : W. E. Truce et F. E. Roberts, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 961; des amidures métalliques dans l'ammoniac liquide : A. Fröling et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 81, 1962, p. 1009; ou dans HMPT : Th. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1881.
(7) S. Julia, C. Huynh et D. Michelot, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3587.
(8) M. Julia et M. Baillarge, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 734.
(9) *Voir* E. E. Reid, *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, III, Chemical Publishing Co., New York, 1960, p. 148; R. Mayer, *Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry*, édité par A. Senning, Dekker, New York 1972, p. 325; L. Field, *Synthesis*, 1972, p. 101.
(10) *Voir* par exemple A. H. Veefkind, J. Van der Schaaf, F. Bickelhaupt et G. W. Klumpp, *Chem, Comm.*, 1971, p. 722.
(11) Comme le sulfure de bis-(méthylthio) méthyle : F. Feher et K. Vogelbruch, *Chem. Ber.*, 91, 1958. p. 996; M. R. Altamura, T. Hasselstrom et L. Long Jr, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 2438; et le sulfure de bis-(phénylthio) méthyle : F. Runge, Z. El-Hewehi et D. Hempel, *Chem. Abstr.*, 53, 1969, 17 146.

Équipe de Recherche du C. N. R. S.,
Laboratoire de Chimie,
École Normale Supérieure,
24, *rue Lhomond,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'ène-synthèse en chimie organosilicique.* Note (*) de MM. **André Laporterie**, **Jacques Dubac** et **Michel Lesbre**, présentée par M. Henri Normant.

Le vinyltrichlorosilane est un bon énophile et s'additionne sous effet thermique aux alcènes-1 ainsi qu'au cyclohexène.

Le diméthyl-1.1 silacyclopentène-3 et le triméthylallylsilane donnent facilement des ène-synthèses en particulier avec l'anhydride maléique, l'azodicarboxylate d'éthyle et le vinyltrichlorosilane.

Les réactions d'ène-synthèse peuvent être définies comme des additions d'un composé insaturé (énophile) à une oléfine ayant un hydrogène allylique; ce dernier est transposé à l'énophile créant une liaison σ supplémentaire ([1]) :

Les diénophiles classiques des réactions de Diels et Alder tels que l'anhydride maléique, l'acrylate de méthyle, l'acrylonitrile [([2]) à ([5])] et surtout l'azodicarboxylate d'éthyle [([6]), ([7])] sont aussi des énophiles efficaces. De même que les synthèses diéniques, les ène-synthèses sont généralement favorisées lorsque l'énophile est pauvre et l'ène riche en électrons ([8]). Nous avons étendu ces réactions à la chimie organosilicique.

1. Le vinyltrichlorosilane connu pour ses remarquables propriétés diénophiles [([9]), ([10])] se comporte également comme un bon énophile, s'additionnant sous effet thermique aux oléfines avec des rendements atteignant 65 %. On doit utiliser un excès d'oléfine afin de pallier la possibilité d'une deuxième ène-synthèse.

R = n-C_3H_7, (I) : $É_{0,1}$ 70°; R = n-C_4H_9, (II) : $É_{0,1}$ 74°; R = n-C_5H_{11}, (III) : $É_{0,2}$ 93°

$\xrightarrow[\text{ether}]{CH_3MgI}$ R—CH=CH—$(CH_2)_3$—Si $(CH_3)_3$ *cis* ou *trans*

R = n-C_3H_7, (IV) : $É_{15}$ 85°; R = n-C_4H_9, (V) : $É_{23}$ 108°; R = n-C_5H_{11}, (VI) : $É_{18}$ 120°

(VII) : $É_{0,1}$ 70°

Dans le cas de l'hexène-1, l'adduit méthylé (IV), puis hydrogéné, se révèle bien identique au triméthyl-*n*-octylsilane obtenu par condensation du triméthylchlorosilane avec le bromure de *n*-octylmagnésium ([11]); l'absence de triméthyl (méthyl-1 heptyl) silane ([12]) dans le produit d'hydrogénation, exclut la formation du dérivé ramifié

$$n\text{-}C_3H_7\text{—}CH{=}CH\text{—}CH_2\text{—}CH\,(CH_3)\,SiCl_3$$

au cours de la réaction d'ène-synthèse.

2. Un deuxième type d'ène-synthèse a été réalisé en confrontant des ènes siliciés avec des énophiles classiques. Le triméthylallysilane réagit avec l'anhydride maléique et l'azodicarboxylate d'éthyle, ce dernier conduisant au produit attendu d'ène-synthèse avec un rendement de 90 % :

$$(CH_3)_3SiCH_2CH{=}CH_2 + \text{(anhydride maléique)} \xrightarrow{\Delta} (CH_3)_3Si\,CH{=}CH\text{–}CH_2\text{–(anhydride succinique)}$$

(VIII) : $\acute{E}_{0,02}$ 100-105°
cis/*trans* = 50/50

$$(CH_3)_3SiCH_2CH{=}CH_2 + C_2H_5OOC\text{—}N{=}N\text{—}COOC_2H_5$$
$$\xrightarrow{\Delta} (CH_3)_3SiCH{=}CH\text{—}CH_2\text{—}N(COOC_2H_5)\text{—}NH\text{—}COOC_2H_5$$

(IX) : $\acute{E}_{0,05}$ 120°

Les isomères *cis* et *trans* ont été séparés par chromatographie en phase vapeur et identifiés par RMN : IX-*trans* (40 %), δ Si–CH_3 = 0,07.10^{-6}, $J_{CH=CH}$ = 18 Hz; IX-*cis* (60 %), δ Si–CH_3 = 0,14.10^{-6}, $J_{CH=CH}$ = 14 Hz.

La réaction d'ène-synthèse, appliquée au diméthyl-1.1 sila-1 cyclopentène-3 permet d'obtenir, par simple effet thermique, avec des rendements atteignant 80 %, les silacyclopentènes-2 chromatographiquement purs, plus difficilement accessibles par d'autres voies [([13]), ([14])].

$$(CH_3)_2Si\text{(cyclopentène-3)} + Y \xrightarrow{\Delta} (CH_3)_2Si\text{(cyclopentène-2)}\text{–}\Sigma$$

Y = (anhydride maléique), Σ = (anhydride succinique)

Y = $C_2H_5OOC\text{—}N{=}N\text{—}COOC_2H_5$,	Σ = $C_2H_5OOC\text{—}N(\text{—})\text{—}NHCOOC_2H_5$,	(XI) : $\acute{E}_{0,02}$ 120°
Y = CH_2O,	Σ = —CH_2OH,	(XII) : $\acute{E}_{23}$ 98°.

L'abaissement de la fréquence d'absorption infrarouge de la liaison éthylénique ([15]), à 1 550 cm^{-1} (X, XII) ou 1 560 cm^{-1} (XI), et l'analyse par RMN (système AB des protons

éthyléniques J = 10 Hz, après découplage du proton tertiaire) caractérisent la structure α-silacyclopenténique de ces dérivés.

3. Un troisième type d'ène-synthèse a été réalisé en opposant un ène et un énophile siliciés; ainsi nous avons confronté le vinyltrichlorosilane, respectivement avec l'allyltriméthylsilane et le diméthyl-1.1 sila-1 cyclopentène-3 :

$$Cl_3SiCH{=}CH_2 + (CH_3)_3SiCH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{\Delta} Cl_3Si(CH_2)_3CH{=}CHSi(CH_3)_3$$

(XIII) : $É_{0,5}$ 70°

$$\xrightarrow[\text{ether}]{CH_3MgI} (CH_3)_3Si(CH_2)_3CH{=}CH{-}Si(CH_3)_3$$

(XIV) : $É_{20}$ 97°

$$Cl_3SiCH{=}CH_2 + (CH_3)_2Si\text{(cyclopentène-3)} \xrightarrow{\Delta} (CH_3)_2Si\text{(cyclopentène-2)}{-}(CH_2)_2SiCl_3$$

(XV) : $É_{0,02}$ 58°

$$\xrightarrow[\text{éther}]{CH_3MgI} (CH_3)_2Si\text{(cyclopentène-2)}{-}(CH_2)_2Si(CH_3)_3$$

(XVI) : $É_{25}$ 107°

Nous avons montré la structure linéaire de l'adduit XIII par identification du dérivé XIV après hydrogénation au 1.5-*bis* (triméthylsilyl) pentane [16]. L'analyse par RMN du dérivé XIII indique la présence de deux isomères *cis* et *trans* : δ Si$-CH_3$ = 0,07 et $0{,}12.10^{-6}$, singulets d'intensités relatives 60/40. Leur identification a été réalisée par la détermination des constantes de couplage $J_{CH=CH}$ *cis* (14 Hz) et *trans* (18 Hz) après séparation chromatographique des isomères XIV-*cis* (40 %) et XIV-*trans* (60 %). Les résultats spectrométriques infrarouges ($\nu_{C=C}$ = 1 550 cm^{-1}) et de RMN des silacyclopentènes-2 XV et XVI sont comparables à ceux des dérivés X à XII.

Pour tous les composés organosiliciques préparés, les résultats de l'analyse centésimale sont en parfait accord avec les structures proposées.

L'extension de ces réactions d'ène-synthèse à la chimie organogermanique est en cours.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

(1) K. Alder, F. Pascher et A. Schmitz, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 76, 1943, p. 27.

(2) C. J. Albisetti, N. G. Fisher, M. J. Hogsed et R. M. Joyce, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 2637.

(3) W. Stumpf, F. Derichs, K. Rombusch et W. Franke, *Liebigs. Ann. Chem.*, 687, 1965, p. 124.

(4) K. Alder, H. Stoll et H. Stoll, *Liebigs Ann. Chem.*, 565, 1949, p. 73.

(5) R. T. Arnold et J. F. Dowdall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2590.

(6) W. A. Thaler et B. Franzus, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2226.

(7) R. Huisgen et H. Pohl, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 527.

(8) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, Internat. Edit., 8, 1969, p. 556.

(9) G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, M. L. Dunham et D. B. Mc Intire, *Ind. Engng. Chem.*, 48, 1953, p. 367.

(10) A. Laporterie, J. Dubac, P. Mazerolles et M. Lesbre, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4653

([11]) F. C. Whitmore, L. H. Sommer, P. A. di Giorgio, W. A. Strong, R. E. Van Strien, D. L. Bailey, H. K. Hall, E. W. Pietrisza et G. T. Kerr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 475.
([12]) S. Nozakura, *Bull. Soc. Chim. Japon*, 29, 1956, p. 784.
([13]) G. Manuel, P. Mazerolles et J. C. Florence, *J. Organometall. Chem.*, 30, 1971, p. 5.
([14]) G. Manuel, P. Mazerolles et J. M. Darbon, *J. Organometall. Chem.*, 59, 1973, p. C 7.
([15]) R. J. Fessenden et J. S. Fessenden, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3490.
([16]) R. West, E. G. Rochow, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 1739.

Laboratoire des Organométalliques,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisation et isomérisation de diènes*-1.6 *en présence d'acides protoniques ou d'acides de Lewis.* Note (*) de Mme **Jacqueline Férard,** Mlle **Régine Ropert,** MM. **Maurice Keravec** et **Pierre-François Casals,** présentée par M. Henri Normant

La présente Note décrit la cyclisation sous l'action d'acides protoniques ou d'acides de Lewis de diènes-1.6 à structure « exométhylénique » pouvant être considérés comme modèles de polyènes macromoléculaires. La cyclisation qui s'accompagne d'isomérisation en diène-1.4 et de polymérisation conduit à des carbures cyclohexéniques. L'orientation, la stéréochimie et la sélectivité de la cyclisation sont étudiées et un mécanisme proposé.

La cyclisation [1] sous l'action d'acides protoniques ou d'acides de Lewis de polyènes-1.6 macromoléculaires à structure « exométhyléniques » tels les polyisoprènes-3.4 [2], les polyisoprènes-1.2 [3], les polybutadiènes-1.2 [4] a été étudiée de façon très approfondie. Il en est de même pour leurs isomères à liaisons doubles-1.5 en chaîne : polyisoprènes-1.4 [5] et polybutadiènes-1.4 [4]. Il a été montré par ailleurs qu'un isopolyisoprène, « l'isocaoutchouc » [6] à structure poly-1.6 exométhylénique se cyclise facilement.

La cyclisation de polyènes-1.5 légers pouvant être considérés comme modèles est bien connue. Aucune étude systématique sur modèles impliquant des diènes-1.6 (ou polyènes-1.6) à structure « exométhylénique » n'ayant été publiée à notre connaissance, il nous a paru opportun d'étudier la cyclisation de tels diènes à doubles liaisons *exo*, aliphatiques, alicycliques et aromatiques de type général (A) afin de déterminer la structure des produits de cyclisation, d'élucider les mécanismes mis en jeu et de dégager l'influence de la nature et de la structure du diène sur le cours de la cyclisation, avant d'envisager le cas des polyènes du type B (n = 1,2 et 3).

CH_2 CH_2 R_1 R_4 R_2 R_3 (A)

CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 R_1 R_4 n R_2 R_3 (B)

Nous avons soumis les diènes (tableau 1) dont nous avons décrit précédemment la synthèse [7] à l'action d'acides protoniques (acide paratoluène sulfonique) et d'acides de Lewis ($TiCl_4$, $SnCl_4$) dans un solvant inerte tel le benzène, le toluène ou le cyclohexane. Nous avons pu suivre cinétiquement la réaction dans la plupart des cas par RMN en observant en particulier la disparition des signaux des hydrogènes des groupes $>C=CH_2$.

La cyclisation conduit à des cyclohexènes et s'accompagne dans tous les cas de deux autres réactions : isomérisation en diènes-1.4 et polymérisation. Les produits formés au cours des réactions de cyclisation et d'isomérisation peuvent être séparés par distillation ou CPV [8].

ORIENTATION DE LA CYCLISATION. — Un seul sens de cyclisation est possible pour les diènes symétriques I, III, VI, VII, XI. On observe toutefois dans le cas des diènes linéaires la formation en quantité pratiquement égale de deux cyclohexènes provenant des deux sites de déprotonation (XIV *a* et XV *a*, $R_1 = R_4 = CH_3$, $R_2 = R_3 = H$; XIV *b* et XV *b*, $R_1 = R_4 = C_3H_7$, $R_2 = R_3 = H$, *fig.* 4).

I II III IV V VI VII VIII IX X XI XII XIII

Tableau 1

Pour les diènes symétriques alicycliques VII et XI, la cyclisation conduit à deux stéréo-isomères *cis* et *trans* en quantité égale.

VII méso ou ± → XVIt + XVIc

XI (±) → XVIIt + XVIIc

Fig. 1

Les caractéristiques spectroscopiques de XVI *c* et XVI *t* sont très voisines, la différence la plus marquante étant en RMN la position du pic fin attribuable au groupe méthyle angulaire. L'un des isomères auquel nous attribuons la stéréochimie *trans*, présente $\delta = 0{,}78.10^{-6}$, l'autre $\delta = 0{,}88.10^{-6}$. Cette attribution se fonde sur les effets d'anisotropie à distance des cycles et de la double liaison dans les divers conformères possibles. Les deux isomères fixent une mole d'hydrogène par mole en présence de palladium, conduisant dans chaque cas à un mélange de deux carbures isomères (C. C. M.). Les produits XV *c* et XV *t* présentent une différence identique ($\delta = 1{,}35.10^{-6}$ et $1{,}46.10^{-6}$).

Dans le cas des diènes dissymétriques II, IV, VIII, IX, X, XII et XIII deux sens de cyclisation sont possibles. Si pour les diènes aliphatiques comme II, aucune sélectivité

ne se manifeste, lorsque la dissymétrie est plus marquée, en particulier pour les diènes de type styrène, la sélectivité est très nette. Ainsi VIII ne conduit (Rdt 75 %) qu'à un seul des deux octahydronaphtalènes possibles (XVIII).

Fig. 2

Les diènes VI, VII et XI sont susceptibles d'exister sous deux formes diastéréoisomères méso et (±), XII et XIII sous forme *cis* et *trans*. Nous avons pu préparer séparément ces deux formes dans le cas de VI et VII à partir des dicétones correspondantes [([7]), ([9])] alors que XI n'a pu être obtenu que sous une seule forme, vraisemblablement racémique ([10]). Le comportement de deux diastéréoisomères est toujours identique : VI (méso) et VI (±) ne se cyclisent pas, VII (méso) et VII (±) fournissent avec le même rendement un mélange équimoléculaire de XVI *c* et XVI *t*. Il semble donc que la stéréochimie du diène n'intervienne pas, sauf sur la vitesse de cyclisation plus élevée pour les « méso ».

Isomérisation en diènes-1.4. — La cyclisation s'accompagne d'une isomérisation en diène-1.4 par rentrée des liaisons doubles dans la chaîne. Cette réaction n'a pas été observée sur les polymères. L'importance relative des deux processus de cyclisation et d'isomérisation dépend du diène et du réactif utilisé, les divers degrés étant observables. L'isomérisation en diène-1.4 est presque exclusive dans le cas des carbures cyclopentaniques V, VI (méso et racémique) et IX qui ne cyclisent que très peu.

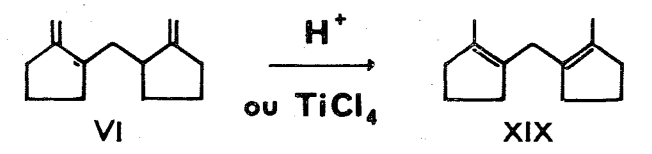


Fig. 3

Les deux réactions interviennent à part égale pour les diènes linéaires I, II, III et X, alors que la cyclisation prédomine pour les carbures à cycles C_6, IV, VII et XI (60 %) devenant exclusive dans le cas de VIII. L'emploi d'acides protoniques favorise l'isomérisation et nous n'avons jamais isolé de diène-1.5. Le comportement des diènes à cycles C_5 qui s'isomérisent uniquement, est donc très différent de celui des diènes à cycles C_6.

Polymérisation. — Comme cela est prévisible la catalyse, par un acide de Lewis de la cyclisation des diènes-1.6 étudiés, entraîne une polymérisation cationique surtout importante pour les carbures de type styrène VIII, IX et X. Les autres diènes y sont peu sensibles et l'utilisation d'un acide protonique réduit la tendance à la polymérisation. La structure des polymères obtenus, non encore élucidée, fait l'objet d'études.

Mécanisme possible de cyclisation. — Le mécanisme proposé pour la cyclisation des polyènes-1.5 ou 1.6 macromoléculaires ([1]) peut être appliqué au cas des diènes étudiés ici. Il permet de rendre compte de certains des phénomènes observés, en particulier de

l'orientation de la cyclisation. L'ensemble des processus de cyclisation (ou d'isomérisation) étant vraisemblablement sous contrôle cinétique, si R_1 = aryle (VIII, IX, X, XI) le carbocation formé en α est favorisé, la voie (1) sera donc suivie de préférence à la voie (2). Les voies (1) et (2) seront suivies à égalité si les effets électroniques de R_1, R_2 sont plus voisins de ceux de R_3, R_4.

Fig. 4

Ce mécanisme explique également l'obtention des diastéréoisomères de XVI et XVIII en quantité égale, la non intervention de la stéréochimie du diène de départ et la compétition avec l'isomérisation. Il reste à rendre compte de l'absence de cyclisation des diènes cyclopentaniques. Dans l'hypothèse d'un contrôle cinétique on peut penser que l'isomérisation est plus rapide, phénomène à rapprocher de la stabilité comparée d'une liaison double en position *exo* ou *endo* cyclique dans les cycles C_5 et C_6.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

(1) (*a*) J. Scanlan in *Chemical Reactions of Polymers*, E. M. Fettes Ed., Interscience Pub., New-York, 1964, chap. 2 B, p. 110 et 125; (*b*) M. A. Golub in *Chemistry of Alkenes*, S. Pataï Ed., Interscience Pub., New-York, 1970, II, chap. 9, p. 438.

(2) (*a*) N. G. Gaylor, I. Lossler, M. Stolka et J. Vodehnal, *J. Polym. Sci.*, A 2, 1964, p. 3969; (*b*) M. A. Golub et J. Heller, *Ibid.*, B 4, 1966, p. 469; (*c*) M. A. Golub et J. Heller, *Ibid.*, B 2, 1964, p. 523 et 723.

(3) A. Carbonaro et A. Greco, *Chim. Ind.* (Milan), 48, 1966, p. 363.

(4) I. Kossler, J. Vodehnal, M. Stolka, J. Kalal et E. Hartlova, *J. Polym. Sci.*, C 16, 1967, p. 1311.

(5) M. A. Golub et J. Heller, *Can. J. Chem.*, 1963, p. 937.

(6) C. P. Pinazzi et J. Brossas, *Die Makromol. Chem.*, 122, 1969, p. 105.

(7) J. Ferard, M. Keravec et P. F. Casals, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1261.

(8) Tous les composés décrits présentent une analyse élémentaire et des caractéristiques spectrales (infrarouge, ultraviolet, RMN) en accord avec la structure proposée.

(9) (*a*) J. Colonge, J. Dreux et H. Delplace, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1635; (*b*) L. Birkofer, S. M. Kim et H. D. Engels, *Chem. Ber.*, 95, 1972, p. 1495; (*c*) G. R. Newkome, R. C. Montelaro et C. J. Adams, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 2728.

(10) J. Decombe, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1991.

Faculté des Sciences du Mans,
Laboratoire de Physicochimie
et Photochimie organiques,
72017 *Le Mans-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Application en synthèse de dianions fonctionnels dérivant d'acides aminés et d'acides deutériés.* Note (*) de M. **Benjamin Angelo**, présentée par M. Henri Normant.

Des aminoacides N, N-dialcoylés, possédant en α de la fonction carboxylique un ou deux hydrogènes, se laissent métaller aisément par l'intermédiaire des anions radicaux « hydrocarbures aromatiques-métaux alcalins » pour conduire régulièrement aux dianions fonctionnels correspondants (I).

De même l'acide acétique tétradeutérié par substitution d'un deutérium en α de la fonction carboxylique, par un métal alcalin, conduit au dianion deutérié (II). Ainsi, on peut introduire en une seule fois le motif R—C(NR'R″)—COOH ou le motif —CD_2—COOH, dans différents systèmes.

Les dianions (I) et (II) peuvent être le point de départ de nombreuses synthèses.

Dès 1962, nous avons signalé la possibilité de préparer des dianions fonctionnels variés, par l'intermédiaire de systèmes naphtalène-lithium (sodium ou potassium). Nous avons donné en même temps quelques applications ([1]). Depuis d'autres chercheurs ont préparé des dianions de ce type à l'aide d'amidures alcalins ([2]).

Nous avons développé nos recherches dans ce domaine en réalisant des synthèses variées ([3]). Nous venons de mettre au point la préparation de deux nouveaux types de dianions fonctionnels qui, à notre connaissance, n'ont jamais encore été signalés :

(*a*)
$$\underset{\displaystyle N(R'R'')}{R-\overset{|}{CH}-COOH} \xrightarrow[\text{THF}]{2\,(\text{Napht}^{\dot{-}}\,\text{Li}^{+})} \underset{\displaystyle N(R'R'')}{R-\overset{|}{\bar{C}}-COO^{-}}\quad \text{(I)}$$

$R = H$ ou C_6H_5; $R' = R'' = CH_3$ ou C_2H_5

(*b*)
$$CD_3-COOD \xrightarrow[\text{THF}]{2\,(\text{Napht}^{\dot{-}}\,\text{Li}^{+})} \bar{C}D_2-COO^{-}\quad \text{(II)}$$

Le N, N-diméthylglycocolle et le N, N-diéthylphénylglycocolle conduisent régulièrement aux dianions du type (I). La condensation du (I) avec la benzophénone fournit l'aminoacide β-hydroxylé correspondant avec de bons rendements. De même, le chlorure de benzyle se condense aisément avec (I). On obtient ainsi des acides aminés α-alcoylés, dans de bonnes conditions.

L'acide acétique tétradeutérié conduit au dianion dideutérié (II) avec un rendement de 55 %. L'analyse isotopique révèle que l'on obtient un mélange d'acides ([4]). Voici à titre d'exemple la composition d'un mélange obtenu après hydrolyse du dianion (II). Analyse isotopique par spectrométrie de masse : CH_3COOH, 1,8 %; CH_2DCOOH, 4,2 %; $CD_2H-COOH$, 39,8 % et CD_3COOH, 54,2 %.

La résonance magnétique protonique et la résonance magnétique deutonique indiquent 39 % ± 3 de $CD_2H-COOH$, en accord avec l'analyse de spectre de masse.

On peut utiliser le dianion (II) pour l'édification des systèmes deutériés variés (ex. 4 et 5).

Nos résultats sont consignés dans le tableau ci-après :

TABLEAU

Ex.	Dianion	Réactif	Produit obtenu	Constantes physiques (°C)	Rdt %
1.......	(I) R = H, R′ = R″ = CH_3	$(C_6H_5)_2C{=}O$	$(C_6H_5)_2C(OH)—CH(N(Me)_2)—COOH$	F 210-212	56
2.......	(I) R = H, R′ = R″ = CH_3	$C_6H_5CH_2Cl$	$C_6H_5CH_2—CH(N(Me)_2)—COOH$	F 230	60
3.......	(I) R = C_6H_5, R′ = R″ = C_2H_5	$C_6H_5CH_2Cl$	$C_6H_5CH_2—C(C_6H_5)(N(Et)_2)—COOH$	F 192	70
4.......	(II) $\bar{C}D_2—COO^-$	H_2O	$CD_2H—COOH$	É 118	55
5.......	(II) $\bar{C}D_2—COO^-$	$(C_6H_5)_2C{=}O$	$(C_6H_5)_2—C(OH)—CD_2COOH$	F 238	30

L'identification des produits a été réalisée par spectrographie infrarouge et RMN, par spectrométrie de masse et par analyse centésimale.

CONCLUSION. — Les dianions (I) et (II) offrent des possibilités synthétiques dans des domaines variés par des réactions simples et rapides. Cette étude se poursuit activement dans notre laboratoire.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

[1] H. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 810.

[2] (*a*) P. L. CREGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, p. 1397; (*b*) P. E. PFEFFER, L. S. SILBERT et E. KINSEL, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 1163.

[3] B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1848; *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1470; 271, série C, 1970, p. 865; 273, série C, 1971, p. 1767 et 276, série C, 1973, p. 293.

[4] E. BENGSCH, *Thèse de Doctorat d'État ès sciences physiques*, Université de Paris VI, 1972.

Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Université Paris VI,
Tour 44-45,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS
ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la réaction entre le tétrachlorure de zirconium et la vapeur d'eau.* Note (*) de MM. **Bernard Beden** et **André Cointot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la cinétique de la réaction entre $ZrCl_4$ et la vapeur d'eau a été effectuée dans les domaines de température et de pression 24-30°C, 5 à 30 Torr. A température et degré d'hydratation donnés les courbes représentant la vitesse en fonction de la pression montrent des extrémums dont l'évolution a été suivie en fonction des conditions expérimentales P, T imposées.

INTRODUCTION. — A température ambiante la vapeur d'eau réagit spontanément avec le tétrachlorure de zirconium pour former tout d'abord un hydrate métastable; puis ([1]), une nouvelle fixation d'eau accompagnée parfois d'un dégagement de chlorure d'hydrogène, peut conduire sous certaines conditions à la formation ultime de l'oxychlorure de zirconium octohydraté $ZrOCl_2$, 8 H_2O ([2]). Quelques études ont montré qu'il s'agissait là d'un processus complexe dont les diverses étapes n'ont pu être déterminées, faute d'un contrôle approprié de la pression de la vapeur d'eau et d'une analyse des échantillons en raison de leur caractère très hygroscopique [([2]), ([3]), ([4])].

Ces difficultés expérimentales ayant été résolues, nous nous proposons dans ce travail de rendre compte de la première étape de cette réaction complexe en envisageant plus particulièrement l'aspect cinétique de la fixation des premières molécules d'eau.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES. — L'évolution de la réaction a été suivie par thermogravimétrie à l'aide d'une microbalance de type Mc Bain construite au laboratoire et dont le principe de régulation de la pression de vapeur d'eau a été décrit par Lavanant [([5]), ([6]), ([7])]. L'ensemble des parties mobiles a été inclus dans une boîte à gants débarrassée en grande partie de son humidité par pompage cryogénique et contenant en outre une microbalance à fléau. Les diverses opérations, pesée, chargement ou prélèvement s'effectuent ainsi à l'abri de l'humidité ambiante.

L'échantillon, de 30 mg environ, est introduit sous atmosphère sèche dans le four préalablement porté à la température de l'expérience. Après pompage et dégazage, le chlorure de zirconium anhydre est soumis brusquement à une pression connue de vapeur d'eau. L'altitude de la nacelle est repérée à l'aide d'un cathétomètre toutes les minutes pendant 1 h environ.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Dans le domaine étudié, les courbes isothermes-isobares présentent un point de vitesse nulle suivi d'une inversion de sens (*fig.* 1). L'analyse, par spectroscopie d'absorption infrarouge, des gaz environnant la nacelle ne décelle la présence notable de chlorure d'hydrogène qu'au voisinage du point B et dans la portion BC. L'addition d'eau est donc seule responsable de l'allure de l'arc AB; dans ce domaine l'application du théorème des lenteurs ([8]) aussi bien que l'utilisation des abaques ([9]), a montré que le processus régulateur était la réaction interfaciale interne. C'est la progression du front d'hydratation vers le centre du grain qui est l'élément déterminant de la première

phase de la réaction. La cinétique du phénomène est régie par la loi

$$1-(1-\alpha)^{1/3}=f(t)$$

(α : degré d'avancement de la réaction).

L'analyse brute de la courbe ne permet pas cependant de déterminer si la réaction d'hydratation est totale en B ou si elle se poursuit en BC parallèlement au dégagement

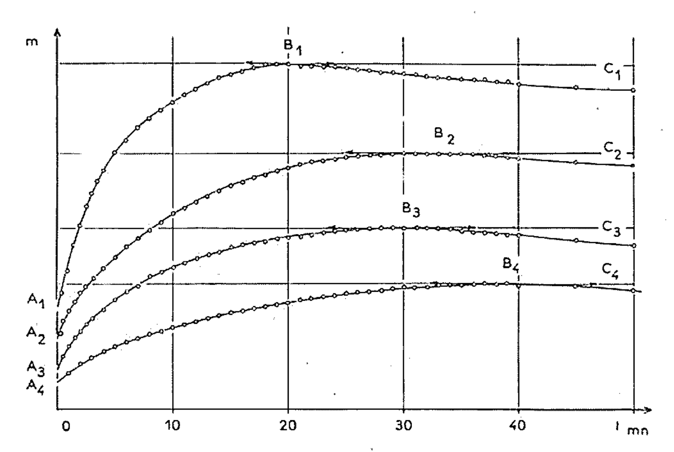


Fig. 1. — Exemples de courbes isothermes isobares.

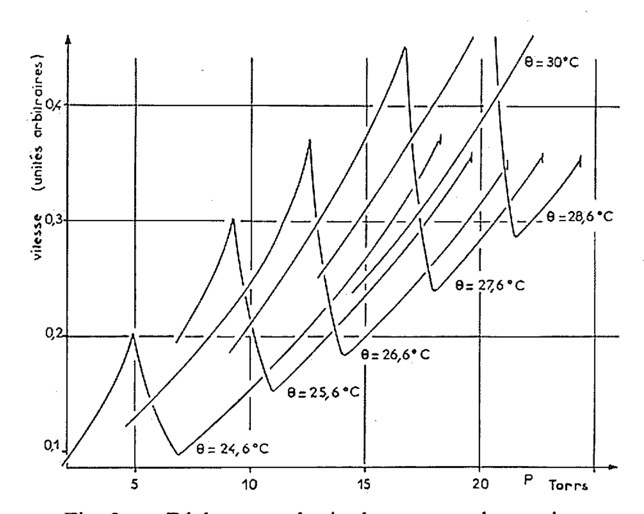


Fig. 2. — Déplacement des isothermes avec la pression.

de HCl. Il n'est donc pas possible de se référer au point B pour calculer le taux d'hydratation correspondant au gain de masse.

C'est pour pallier à cet inconvénient que nous avons choisi d'analyser les courbes cinétiques à degré d'hydratation constant et de définir le degré d'avancement α par rapport à la fixation arbitraire de 1 mole de H_2O par mole de $ZrCl_4$. Cette méthode sera justifiée par ailleurs ([10]). Le réseau des isothermes vitesse $v_{(\alpha)}=f(p)$ (*fig.* 2), révèle la présence

de deux extrémums dont la position et l'intensité varient avec la température. Appelons P_M et P_m les pressions correspondant au maximum et au minimum de vitesse et P_0 les tensions de vapeur saturante aux températures étudiées.

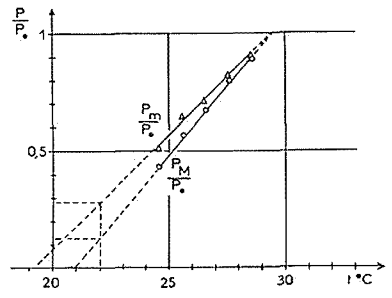


Fig. 3. — Détermination de la température critique au-dessus de laquelle les extrémums ne peuvent plus être observés.

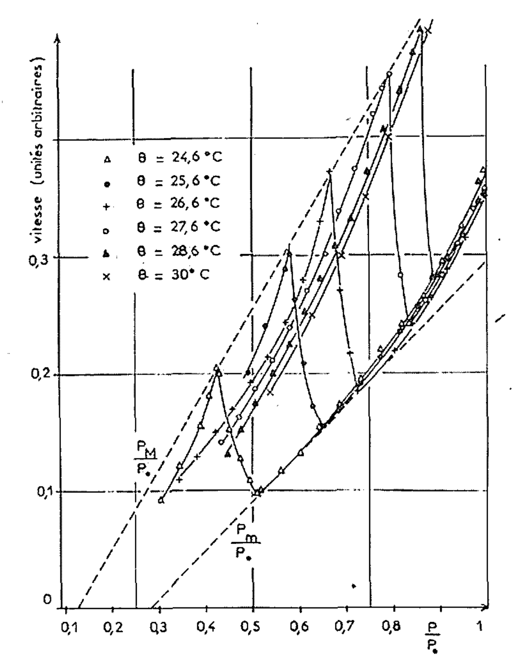


Fig. 4. — Détermination des conditions limites en-deça desquelles les extrémums ne peuvent plus être observés.

L'étude des fonctions P_M/P_0 et $P_m/P_0 = f(t\,°C)$ montre que ces rapports tendent vers une valeur commune pour $t = 29{,}6°C$ (*fig.* 3). La valeur 1 observée (aux erreurs expérimentales près) peut cependant ne résulter que d'une coïncidence et en absence de données complémentaires il semble préférable de s'en tenir à l'hypothèse d'une limite supérieure du type $P_M/P_0 = P_m/P_0 \leqq 1$, condition pour laquelle la valeur $P_M/P_0 = P_m/P_0 = 1$ constituerait un cas particulier. Il ne semble pas en effet y avoir *a priori* de raison pour que l'intersection de ces fonctions soit située exactement sur la courbe de pression de vapeur saturante de l'eau.

Pour connaître la limite inférieure d'existence, nous avons tracé les variations $v_{(\alpha)} = f(P/P_0)$ (*fig.* 4). Les rapports P_M/P_0 et P_m/P_0 tendent respectivement vers 0,125 et 0,280 lorsque $v_{(\alpha)}$ tend vers zéro. Sur la figure 3 nous constatons que ces conditions sont réalisées pour t = 22,0°C. En dessous de cette température les courbes doivent redevenir monotones, ce que confirme bien l'expérience.

CONCLUSIONS. — Il est intéressant de rapprocher l'anomalie cinétique signalée dans le cas de l'addition d'eau sur tétrachlorure de zirconium, avec l'effet Smith-Topley tel qu'il a été observé dans un certain nombre de réactions concernant uniquement des réactions de déshydratation [(9), (11)].

Les recherches se poursuivent actuellement en étendant le champ d'investigation (p, T) de manière à déterminer si l'on peut déceler d'autres domaines où existent des extrémums.

Une autre voie consiste à rechercher des corrélations éventuelles (qui relieraient par exemple le phénomène cinétique avec le taux d'hydratation ou avec le départ de chlorure d'hydrogène) et qui permettraient d'ébaucher un mécanisme réactionnel.

(*) Séance du 26 novembre 1973.

(1) W. B. BLUMENTHAL, *Ind. Engng. Chem.*, 1954, p. 528-539.
(2) B. BEDEN, I. GUILLAUME et M. J. MARTIN, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 34.
(3) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 2° éd., Masson et Cie, Paris, IX, p. 530-539.
(4) B. BEDEN et I. GUILLAUME, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 198.
(5) B. BEDEN, *J. Thermal Anal.* 61, 1973, p. 26.
(6) F. LAVANANT, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Dijon, 1963.
(7) M. H. SIMONOT-GRANGE, G. WATELLE-MARION et A. COINTOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1968, p. 2747-2754.
(8) G. VALENSI *in* J. BENARD, *L'oxydation des métaux*, Gauthier-Villars, Paris, I, p. 216-269.
(9) B. DELMON, *Introduction à la cinétique hétérogène*, Technip, Paris, 1969.
(10) B. BEDEN, M. J. CROISSANT et G. VALENSI, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(11) M. LALLEMANT, G. BERTRAND et G. WATELLE-MARION, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 519.

B. B. : *Laboratoire de Thermodynamique chimique et Électrochimie, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers;*

A. C. : *Groupe de Recherches de Chimie physique de la Combustion associé au C. N. R. S., E. R. A. n° 160, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude dilatométrique du di-(p, n-octadécyloxybenzylidène-amino)-4.4′ diphényle.* Note (*) de MM. **Daniel Guillon** et **Antoine Skoulios**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons réalisé une étude de l'évolution du volume spécifique d'un cristal liquide en fonction de la température. Nous avons mis en évidence trois phases smectiques et nous avons déterminé les valeurs de leurs coefficients de dilatation cubique. Nous suggérons que l'apparition de l'état smectique s'accompagne de la fusion des chaînes paraffiniques.

La présente Note rapporte les premiers résultats obtenus au cours d'une étude dilatométrique du di-(*p*, *n*-octadécyloxybenzylidèneamino)-4.4′ diphényle :

$$H_{37}C_{18}-O-\Phi-CH=N-\Phi-\Phi-N=CH-\Phi-O-C_{18}H_{37}.$$

Cette étude s'inscrit dans le cadre plus général d'une recherche systématique de la structure des corps smectiques, qui est menée depuis deux ans dans notre laboratoire à l'aide de plusieurs techniques utilisées conjointement, à savoir, la diffraction des rayons X, la pycnométrie, l'analyse thermique différentielle et la microscopie optique en lumière polarisée.

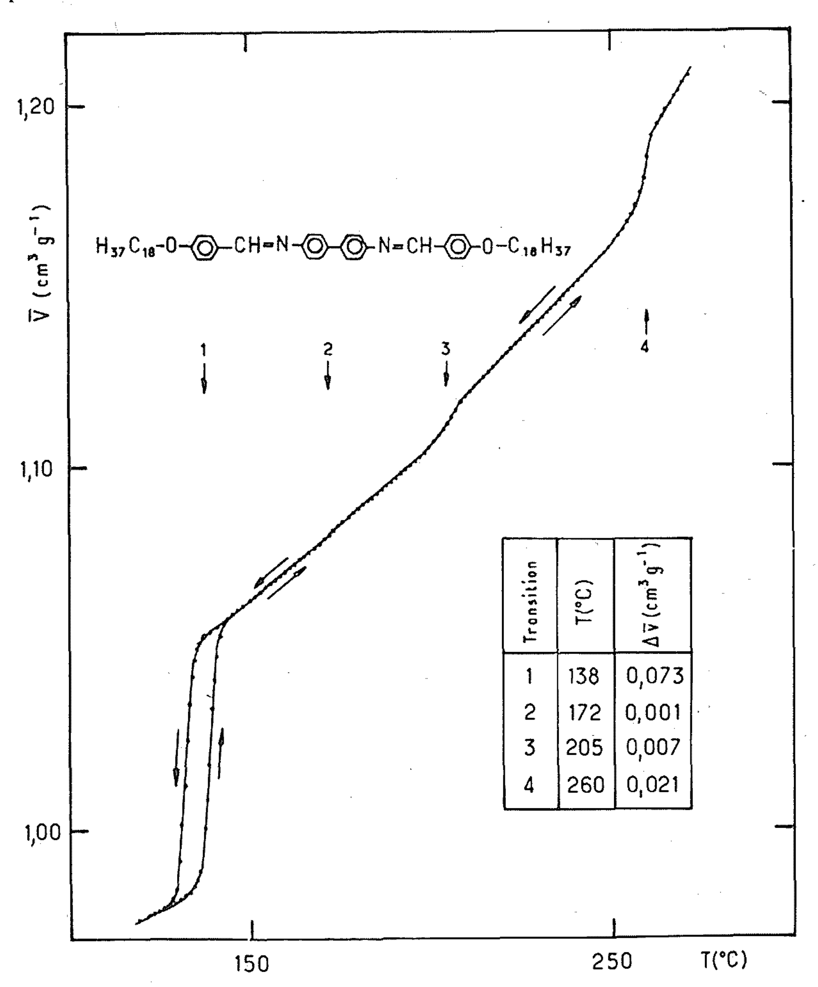
Le produit étudié a été synthétisé il y a de nombreuses années par Gray et coll. ([1]). Grâce à des observations au microscope polarisant, ces auteurs ont relevé deux transitions polymorphiques : une première, entre le cristal et une phase smectique, à 175,5°C et une seconde, entre la phase smectique et le liquide isotrope, à 271°C.

Dans le présent travail, les expériences de pycnométrie ont été réalisées grâce à l'emploi d'un dilatomètre de type Bekkedahl. Le détail de la technique utilisée, ainsi que le mode opératoire suivi, seront décrits ultérieurement. Notons simplement que pour des raisons de commodité, au lieu de stabiliser la température de l'échantillon à toute une série de valeurs comprises entre la température ambiante et la température de fusion totale de la substance, nous avons choisi de procéder par chauffage ou refroidissement continu. La hauteur de la colonne de mercure dans le capillaire du dilatomètre permet de calculer directement le volume de l'échantillon. Afin d'éviter des phénomènes de retard dans l'établissement de l'équilibre thermique du produit, nous avons opté pour une vitesse de changement de température faible : 0,5°C/mn. Cette méthode est assez précise; nous estimons l'incertitude qui affecte les valeurs qu'elle fournit aux environs de 1/1000.

Nous avons porté dans la figure ci-après l'ensemble des résultats obtenus. Si l'on considère l'évolution du volume spécifique en fonction de la température, on constate qu'elle présente un certain nombre de variations brusques pour une série de températures bien précises. Indice de transitions entre phases ([2]), ces variations sont le reflet du polymorphisme du corps étudié. Notons au passage qu'en plus des transitions déjà relevées dans la littérature ([1]), nous avons pu mettre en évidence deux transitions supplémentaires.

Ces transitions sont associées à des variations de volume spécifique d'importance inégale (*voir* figure). Ainsi la variation de volume de $0{,}073\ cm^3.g^{-1}$ associée à la première transition dépasse largement les variations de volume relatives aux transitions

suivantes; elle représente à elle seule 72 % des variations de volume occasionnées par l'ensemble des transitions observées entre l'état cristallin et l'état liquide. Ceci suggère une désorganisation très sensible de l'échantillon, une rupture très nette d'avec l'édifice cristallin, donc l'apparition d'une véritable phase smectique. Dans le cas précis du corps étudié, nous mettons ainsi en évidence trois phases smectiques suivant l'évolution de la température.



L'évolution du volume spécifique à l'intérieur du domaine d'existence et de stabilité de chacune des phases smectiques permet de déterminer les coefficients de dilatation cubique de ces dernières. Nous avons porté les valeurs trouvées dans le tableau suivant.

TABLEAU

Phases..........	Cristal	Smectique 1	Smectique 2	Smectique 3	Liquide
$\times 10^4$ $cm^3.g^{-1}.deg^{-1}$.......	5,1	8,0	8,4	10,1	15,6

La réversibilité des transitions a été étudiée par chauffage et refroidissement successifs de l'échantillon et par comparaison des volumes spécifiques mesurés. Toutes les tran-

sitions observées sont réversibles à l'exception de la première, la plus importante. En effet, la décroissance du volume spécifique enregistrée lors du refroidissement accuse une hystérésis notable. Dans la figure nous avons porté un tel cycle d'hystérésis enregistré dans l'intervalle de température allant de 118 à 145°C avec une vitesse d'échauffement ou de refroidissement de 0,5°C/mn. Cette hystérésis témoigne d'un processus de fusion-cristallisation (une étude plus détaillée de ce phénomène sera présentée ultérieurement).

A la suite de ces observations, on peut se demander si la première transition correspond à la désorganisation des molécules prises dans leur ensemble, ou au contraire à la désorganisation d'une seule des parties qui les constituent, à savoir, soit la partie centrale aromatique et rigide, soit les deux chaînes paraffiniques. L'étude par diffraction des rayons X (que nous avons commencée et dont les résultats seront exposés plus tard) indique qu'une certaine organisation latérale subsiste entre les molécules à l'intérieur des strates smectiques, au-dessus de la première transition. Une telle organisation serait difficile à concevoir si les molécules devaient être désorganisées dans leur ensemble. Par ailleurs, si l'on tient compte de l'importance du volume occupé dans l'échantillon par les seules parties paraffiniques (67 %) ([3]), et de l'amplitude de la variation du volume spécifique associée à la première transition (72 %), on peut penser que celle-ci correspond en fait à la fusion des chaînes octadécyliques. Une telle fusion serait analogue à celle observée dans le cas des savons purs ([4]) pour lesquels l'apparition des phases mésomorphes thermotropes s'accompagne toujours de la désorganisation des chaînes aliphatiques. Si ces résultats sont confirmés par les études systématiques que nous sommes en train d'effectuer, nous serons alors en mesure de comprendre pourquoi les lamelles smectiques glissent les unes par rapport aux autres, sans corrélation, ce qui caractérise l'état smectique.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) G. W. Gray, J. B. Hartley, A. Ibbotson et B. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1359.

(2) Si l'on ne se référait qu'à la seule variation brusque du volume spécifique enregistrée à chaque transition, on serait tenté de considérer ces transitions comme étant de première espèce. En fait, il faut se garder d'une telle affirmation car la variation du volume spécifique ne se produit pas de façon discontinue dans un intervalle très étroit de températures, mais au contraire de façon continue dans un intervalle de plusieurs degrés. Les transitions ne sont pas non plus de seconde espèce, car elles ne correspondent pas à la seule variation discontinue du coefficient de dilatation.

(3) Cette fraction de volume a été déterminée par une étude systématique, au moyen de la diffraction des rayons X, de l'épaisseur des lamelles dans l'état cristallin en fonction de la longueur des chaînes paraffiniques.

(4) D. Chapman, *J. Chem. Soc.*, 152, 1958, p. 784; A. Skoulios et V. Luzzati, *Acta Cryst.*, 14, 1961, p. 278.

C. N. R. S.,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par diffusion de la liaison des contre-ions aux agrégats prémicellaires.* Note (*) de M. **Björn Lindman**, Mme **Nicole Kamenka** et M. **Bernard Brun**, présentée par M. Georges Champetier.

La liaison des contre-ions aux agrégats prémicellaires a été étudiée par diffusion dans les solutions aqueuses de dodecylsulfate de sodium, d'octanoate de sodium et de cholate de sodium. La liaison des contre-ions varie d'une façon très importante suivant l'anion considéré.

Il est maintenant bien établi que la formation des micelles est précédée de la formation de complexes plus petits, les agrégats prémicellaires, et, en utilisant différentes techniques, Danielsson et Stenius ([1]) ont pu élucider quelques aspects de cette association prémicellaire. Le rôle joué par les contre-ions dans la formation de ces complexes est jusqu'ici peu connu. Pour étudier l'association prémicellaire, nous avons déterminé, par self-diffusion, la liaison des ions sodium dans les solutions aqueuses de trois savons, le *n*-octanoate de sodium (NaC_8), le dodecylsufate de sodium ($NaC_{12}SO_4$) et le cholate de sodium (NaCh).

Les coefficients de self-diffusion de l'ion sodium ont été déterminés par la méthode du tube capillaire en utilisant un isotope radioactif (Na_{22}) ([2]).

La concentration critique micellaire (c. c. m.) est de 0,38 M pour NaC_8 ([2]), de 0,008 M pour $NaC_{12}SO_4$ ([3]). L'association pour NaCh est très graduelle, il semble que des agrégats plus importants apparaissent vers 0,1 M ([4]). On a montré qu'il existe une association prémicellaire pour les trois savons (1, 2, 4-6).

Nous avons rapporté dans le tableau les coefficients de self-diffusion des contre-ions, D^+, dans le domaine de concentration prémicellaire de $NaC_{12}SO_4$ et NaCh. Les résultats obtenus pour NaC_8 sont rapportés dans ([2]).

TABLEAU

Coefficients de self-diffusion des ions sodium dans les solutions aqueuses de $NaC_{12}SO_4$ *et de* NaCh *à* 25°C

$NaC_{12}SO_4$		NaCh	
$C.10^3$ (moles.l^{-1})	$D^+.10^5$ ($cm^2.s^{-1}$)	$C.10^3$ (moles.l^{-1})	$D^+.10^5$ ($cm^2.s^{-1}$)
1,0	1,22	0,5	1,23
5,0	1,22	5	1,23
6,0	1,22	10	1,19
8,0	1,18	20	1,17
		30	1,16
		50	1,13
		90	1,07

Pour $NaC_{12}SO_4$, compte tenu de la précision des résultats expérimentaux (de l'ordre de 1 %), nous trouvons que D^+ ne dépend pas de la concentration en sel quand celle-ci tout en restant inférieure à la c. c. m. en est très voisine.

Par contre, dans le même domaine de concentration il y a des variations marquées du coefficient de self-diffusion de l'anion, D^- ([5]).

Les résultats concernant D^+ indiquent donc que les ions sodium ne sont pas impliqués dans l'agrégation prémicellaire de $NaC_{12}SO_4$. Puisque D_1^+ (l'indice 1 représente les ions non associés) est beaucoup plus élevé que D_1^-, on peut s'attendre à un effet plus important sur D^+ que sur D^- si les ions sodium sont présents dans les agrégats prémicellaires à un degré appréciable; c'est ce que l'on observe dans le cas de NaC_8 ; pour NaCh il y a également une diminution marquée de D^+ avant la formation d'agrégats micellaires.

A partir des coefficients de self-diffusion de l'anion et du contre-ion, on peut calculer le rapport β entre les ions sodium et les anions tensioactifs dans les complexes.

En combinant les équations (18) et (19) de ([2]), on obtient

$$\beta = \frac{D_1^+ - D^+}{D_1^- - D^-} \frac{D_1^- - D_c}{D_1^+ - D_c}.$$

On suppose qu'une espèce d'agrégat prémicellaire domine et on désigne par D_c son coefficient de self-diffusion. Puisqu'on ne peut connaître D_c expérimentalement, on est obligé de prendre des valeurs calculées pour D_c. Dans le cas le plus simple (celui de sphères en milieu continu), la relation de Stokes-Einstein conduit à $D_c/D_1^- = n^{-1/3}$, où n est le nombre d'agrégation. (Comme le contre-ion est petit comparativement aux anions tensioactifs, on suppose en première approximation qu'il n'intervient pas dans la taille de l'agrégat.)

Cette relation conduit à des valeurs limites inférieures pour D_c qui sont raisonnables. Ainsi, il y a au moins deux raisons de penser que les complexes prémicellaires sont relativement plus compacts que les anions libres (donc conduisent à des valeurs de D^+ plus grandes pour un volume donné) :

1° L'agrégation est due à des interactions hydrophobes ([7]).

2° Quand il y a agrégation il est probable que l'eau d'hydratation soit partiellement libérée.

Si on suppose les structures linéaires, on obtient des rapports D_c/D_1^- beaucoup plus faibles; mais comme la constante de formation varie très fortement en fonction de la longueur de la chaîne alkyle ([1]), une structure ouverte ne semble pas réaliste.

Comme on n'a pas d'information sur la structure des agrégats prémicellaires, on a utilisé dans les calculs, $D_c/D_1^- = n^{-1/3}$ qui est une approximation grossière mais suffisamment réaliste pour donner quelques indications sur la composition des agrégats prémicellaires.

En prenant $n = 2$ ([6]) pour $NaC_{12}SO_4$, les calculs semblent montrer qu'il n'y a pas une liaison appréciable des contre-ions aux agrégats prémicellaires. En tenant compte de la précision expérimentale avec laquelle est obtenue D^+, on obtient, même en prenant $n = 8$ pour les valeurs expérimentales de D^+ et D^- à $6 . 10^{-3}$ M, $\beta \leqq 0{,}1$. Ce résultat pour $NaC_{12}SO_4$ est en accord avec celui obtenu précédemment à partir des mesures de conductivité ([6]). Cette étude vérifie aussi notre hypothèse sur la valeur de D_c.

On obtient des résultats tout à fait différents pour NaC_8. Pour les valeurs expérimentales de D^+ et D^- dans le domaine de concentration 0,05-0,38 M, en donnant à n des valeurs comprises entre 2 et 8, on trouve que β varie entre 0,25 et 0,50. En supposant que $n = 3$ ([1]), on obtient $\beta = 0{,}32$-$0{,}40$. [Le résultat donné dans ([2]) est trop élevé car il est basé sur une hypothèse trop grossière.]

Pour NaCh, l'étude de D^- est en cours dans notre laboratoire et nous pourrons donner alors une estimation du degré de liaison des contre-ions.

En conclusion, il semble qu'une partie appréciable des contre-ions est liée aux agrégats prémicellaires formés par l'octanoate et le cholate tandis que le dodecylsufate ne semble pas lier de contre-ions. Cette différence est intéressante pour expliquer en détails les paliers d'agrégation des composés amphiphiles en micelles. Si la liaison des contre-ions ne dépend que de la densité de charge on peut s'attendre à ce que β dépende étroitement de la distance entre les groupements terminaux du savon dans les agrégats prémicellaires. Cependant, on doit aussi remarquer que l'interaction entre les savons et les ions sodium dépend du groupement terminal du savon (8).

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) I. Danielson et P. Stenius, *J. Colloid Interface Sci.*, 37, 1971, p. 264.
(2) B. Lindman et B. Brun, *J. Colloid Interface Sci.*, 42, 1973, p. 388.
(3) P. Mukerjee et K. J. Mysels, *Nat. Stand. Ref. Data Ser.*, Nat. Bur. Stand., 36, 1971.
(4) K. Fontell, *Thèse*, Stochkolm, 1972.
(5) N. Kamenka, B. Lindman et B. Brun, *Kolloid-Z* (*Z. Polym.*, sous presse).
(6) P. Mukerjee, K. J. Mysels et C. I. Dulin, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 1390.
(7) P. Stenius et C. H. Zilliacus, *Acta Chem. Scand.*, 25, 1971, p. 2232.
(8) H. Gustavsson, G. Lindblom, B. Lindman, N. O. Persson et H. Wennerstrom, *American Chemical Society Meeting*, Chicago, 1973 (à paraître).

N. K. et B. B. :
Laboratoire des Interactions moléculaires,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34600 *Montpellier-Cedex;*

B. L. :
Division of Physical Chemistry 2,
Lund Institut of Technology,
Lund, Sweden.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur le mécanisme de la décomposition de l'austénite par des processus de diffusion.* Note (*) de M. **Philippe Aubrun**, présentée par M. Paul Bastien.

Nous rendons compte de cette décomposition en développant la notion d'interactions qui s'exercent ici entre le front de transformation en mouvement et des atomes d'impureté, notion qu'avaient décrite Cahn et Lücke et Stüve à propos d'un autre phénomène. Il apparaît ainsi nécessaire que l'austénite se décompose suivant ces deux branches cinétiques que l'expérience a attribuées depuis longtemps à la ferrite-perlite et à la bainite. Dans des cas simples, notre modèle prévoit le déplacement de ces branches sous l'effet d'un changement de composition.

Au cours de travaux récents ([1]), nous avons établi qu'un certain modèle à base mathématique rendait bien compte de la recristallisation d'un acier extra-doux laminé à froid. Ce modèle, du à Cahn ([2]) et à Lucke et Stuwe ([3]) (en abrégé CLS), repose sur les inter-

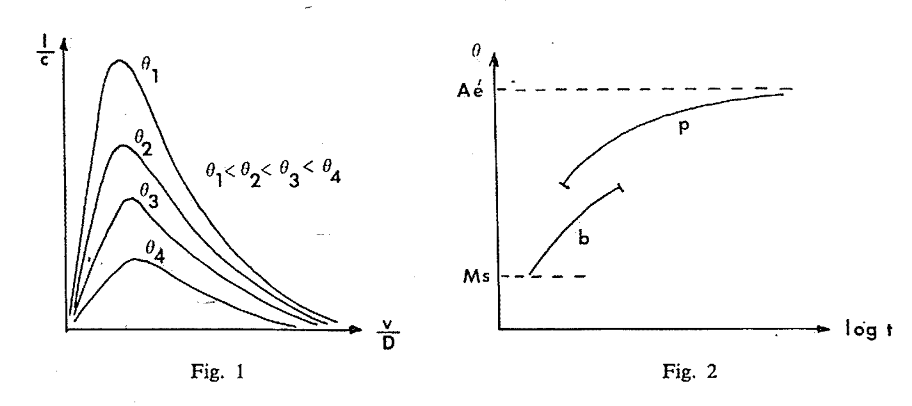


Fig. 1 Fig. 2

actions I qui s'exercent à la température θ entre un joint de grain en mouvement à la vitesse v sous l'effet d'une force motrice F, et des atomes d'impureté de coefficient de diffusion D à la concentration c (*fig.* 1). Or nous remarquons que rien dans le modèle CLS n'est spécifique d'une recristallisation et qu'on peut formellement remplacer le concept de « joint de grain » par celui de « discontinuité », qu'elle soit incluse dans une phase ou séparant deux phases. *A priori*, la métallurgie fournit de nombreux exemples de ces discontinuités : nous pensons ainsi aux frontières entre phases et aux dislocations; ces discontinuités interviennent dans la décomposition de l'austénite suivant des processus de diffusion, dans la solidification, dans l'électrocristallisation, et dans des propriétés mécaniques.

Nos recherches actuelles montrent que le modèle CLS constitue effectivement une base pour interpréter ces divers phénomènes. Dans cette Note, nous exposerons seulement comment certains aspects restés obscurs de la décomposition de l'austénite par des processus de diffusion s'expliquent simplement par les interactions I de la figure 1. Nous envisagerons successivement (1) la raison de l'existence de deux branches cinétiques p, relative à la ferrite-perlite, et b, relative à la bainite, dans un diagramme de transformation en refroidissement continu [en abrégé TRC (*fig.* 2), où nous n'avons tracé que ce qui correspond à la demi-transformation sur chaque branche], puis (2) le déplacement de ces branches provoqué par un changement de composition.

1. L'austénite se décompose sous l'effet d'une force motrice F qui dérive de la variation d'énergie libre entre les états α et γ, avec ou sans carbures, à la température θ considérée. Par analogie avec ([4]), F est proportionnelle à la différence $\Delta\theta$ entre la température Aé où coexistent des quantités égales des phases α et γ (puisque nous nous intéressons à la demi-transformation) en équilibre thermodynamique, et la température θ : donc $F = k\,\Delta\theta$. Par la pensée, nous donnons deux objets à F. Le premier est d'assurer le déplacement

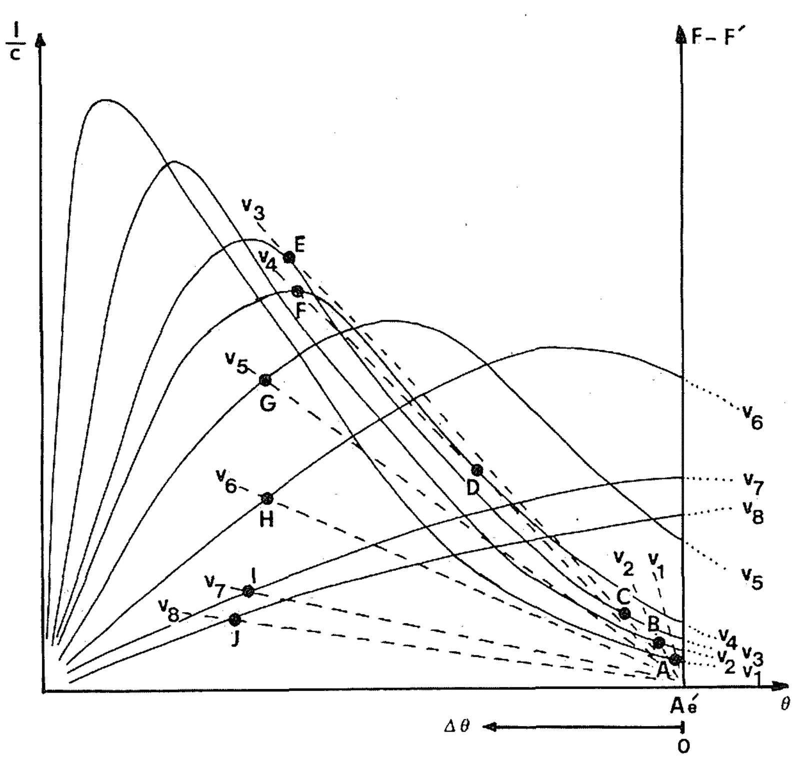


Fig. 3

du front de transformation à travers un métal supposé libre des atomes d'impureté qui gênent le mouvement; il faut pour cela une force F′ qui, par analogie avec ce que le modèle CLS indique pour la recristallisation, doit être une fonction linéaire de la vitesse v du front et exponentielle de θ : nous n'affecterons pas la validité de nos résultats en prenant F′ de la forme $k'\,\Delta\theta\,v$. Le second objet est de vaincre la force d'interaction I entre le front et les atomes d'impureté (*fig.* 1). Il n'y aura mouvement du front que si l'on a $F = F' + I + \varepsilon$ où ε est une force aussi petite que l'on voudra, soit

$$I = k\,\Delta\theta - k'\,\Delta\theta\,v - \varepsilon. \qquad (1)$$

Il est facile de trouver les couples $\Delta\theta$, v qui satisfont à la relation (1) par une construction graphique dans le plan rapporté à des axes de θ (ou de $\Delta\theta$) et de force (*fig.* 3). La force d'interaction I y est représentée par une famille de courbes admettant v comme paramètre et déduites de la figure 1 où l'on aura noté que θ intervient en paramètre et par D. Le second membre de (1) se traduit par un faisceau de droites, dessinées en trait interrompu, issues

du point d'abscisse Aé et d'autant plus inclinées qu'elles ont trait à une vitesse v plus faible. Les seuls points d'intersection d'une courbe et d'une droite, relatives à une même vitesse v, à satisfaire à la relation (1) sont ceux où la droite, orientée dans le sens des $\Delta\theta$ croissants, sort de dessous la courbe en cloche. Ces points, reportés dans un diagramme v, θ, appartiennent à deux branches de courbe ayant en commun un certain domaine de v (*fig.* 4).

Nous avons tout lieu de penser que la vitesse v de déplacement du front est liée à la vitesse V de refroidissement par une fonction directe, par analogie à ce que nous avions établi dans notre travail sur la recristallisation où une fonction directe associait vitesse de déplacement du joint de grain et vitesse de chauffe ([1]). Dans ces conditions, on peut substituer V à v sur la figure 4. Par une graduation inverse des abscisses, la figure 4 devient la

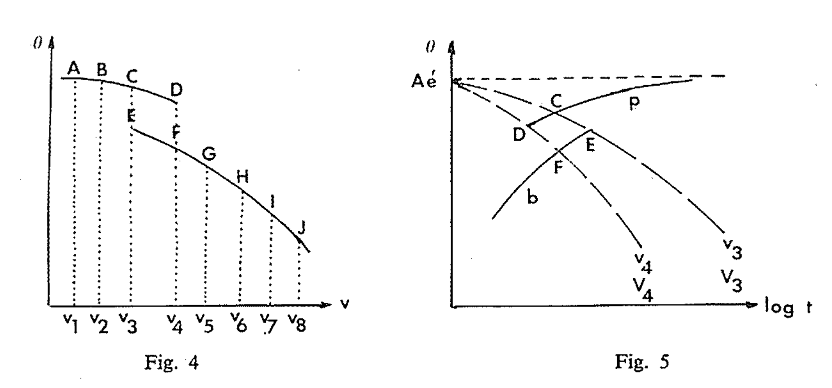


Fig. 4 Fig. 5

figure 5 (théorique) qui a mêmes axes de coordonnées que la figure 2 (expérimentale). Les courbes ont, en outre, même tracé : les figures 2 et 4 correspondent au même phénomène. Notre modèle, issu de CLS, rend donc compte de la transformation de l'austénite.

De là, deux conséquences. La première est que la décomposition de l'austénite est contrôlée par les interactions qui s'exercent entre le front en mouvement et des atomes d'impureté que l'on pense être de carbone et/ou d'azote. Ainsi, cette interaction est faible sur la branche de la perlite-ferrite et forte sur la branche de la bainite, surtout aux vitesses V où les deux branches coexistent. On comprend de la sorte (deuxième conséquence) que la bainite conserve un état de tension interne, constaté expérimentalement ([5]), qu'elle a hérité de la forte interaction qui lui a donné naissance.

2. Envisageons maintenant comment notre modèle prévoit les modifications d'un diagramme TRC sous l'effet d'un changement de composition. Le principe est simple : il suffit de trouver de quelle façon le changement déplace les points C, D, E et F de la figure 5 relatifs aux vitesses critiques v_3 et v_4 et appartenant aux branches p et b; rappelons que, aux vitesses v_3 et v_4, une droite issue de Aé est tangente (extérieure pour v_3 ou intérieure pour v_4) à la courbe en cloche associée. Si nous supposons que les seuls atomes actifs sur le front de transformation sont ceux du carbone, nous pouvons envisager plusieurs modifications du diagramme de la figure 3 sous l'effet d'un changement de composition. (1) L'addition d'un élément alphagène ou gammagène élève ou abaisse Aé. (2) Une augmentation de la teneur en carbone, outre son influence sur Aé, dilate les courbes en cloche par une affinité ayant l'axe des abscisses pour base et le rapport des teneurs en carbone pour module. (3) La modification de l'activité thermodynamique du carbone

par un élément d'addition se répercute sur le coefficient de diffusion D du carbone (6); puisque D intervient dans la figure 1, l'introduction de l'élément d'addition revient donc à changer les valeurs des vitesses v placées comme paramètre des courbes en cloche. Il va sans dire que notre modèle est trop qualitatif pour qu'on lui soumette des cas compliqués car il ne pourra pas indiquer avec certitude la résultante de tendances contradictoires. Nous donnons maintenant un cas simple où la prédiction est nette.

En théorie, l'addition d'un élément gammagène à un alliage fer-carbone se limite à abaisser Aé; nous supposerons que la température de Aé est sans incidence sur les pentes des droites qui en sont issues. Avec la nouvelle valeur de Aé, on ne retrouve de nouvelles positions de tangence entre les courbes et les nouvelles droites (*fig.* 3) qu'en diminuant v_3 et v_4 et qu'en abaissant les températures des points C, D, E et F. Le modèle prédit nettement dans ce cas que les courbes TRC doivent se déplacer vers le bas et la droite du diagramme : c'est bien ce que l'on observe avec des éléments gammagènes tels que le nickel ou le manganèse (7).

En conclusion, nous avons montré qu'on peut considérer la décomposition de l'austénite suivant des processus de diffusion comme contrôlée par les interactions qui s'exercent entre le front en mouvement et des atomes d'impureté. De la sorte, nous rendons d'abord compte de l'existence des deux branches cinétiques que l'on connaissait expérimentalement depuis longtemps et de la présence de tensions internes dans la bainite. Ensuite, nous avons décrit l'effet qu'ont des éléments d'addition à l'acier sur la position de ces branches, et l'avons illustré dans un cas simple où l'expérience confirme le modèle; il suffirait probablement de donner une expression mathématique aux interactions pour pouvoir traiter des cas plus compliqués.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) Ph. Aubrun et P. Rocquet, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 70, 1973, p. 261 et 70, 1973, p. 569.
(2) J. W. Cahn, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 789.
(3) K. Lücke et H.-P. Stuwe, in *Recovery and Recrystallization in Metals*, Interscience publi., New-York, 1963, p. 171.
(4) H.-P. Stüwe, in *Recrystallization of Metallic Materials*, F. Haessner éd., Dr. Riederer Verlag, Stuttgart, 1973, p. 21.
(5) R. L. Cryderman, *Met. Trans.*, 3, 1972, p. 3149.
(6) W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, Academic Press, New-York, 1962, p. 240.
(7) A. Constant, *Traitement thermique*, 1963, p. 28.

Direction des Recherches,
Société Lorraine de Laminage Continu (SOLLAC),
B. P. n° 11,
57190 *Florange.*

MÉTALLURGIE. — *Phénomènes anélastiques liés à la diffusion du carbone dans l'austénite fer-nickel-carbone.* Note (*) de MM. **Hoang Gia-Ky** et **Jacques Foct**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le pic de frottement intérieur à 220°C des austénites Fe-Ni-C est dû aux paires lacune-carbone pour la partie basse température et aux paires nickel-carbone pour la partie haute température. La faiblesse des interactions nickel-carbone, vérifiée par spectrométrie Mössbauer, autorise des sauts entre des sites non équivalents ce qui explique la largeur du pic observé.

Si la diffusion d'un interstitiel isolé dans une matrice cubique à faces centrées ne produit aucun frottement, il en va différemment lorsque la symétrie du site interstitiel est abaissée par le voisinage d'atomes en substitution, de lacunes ou d'autres interstitiels. Les

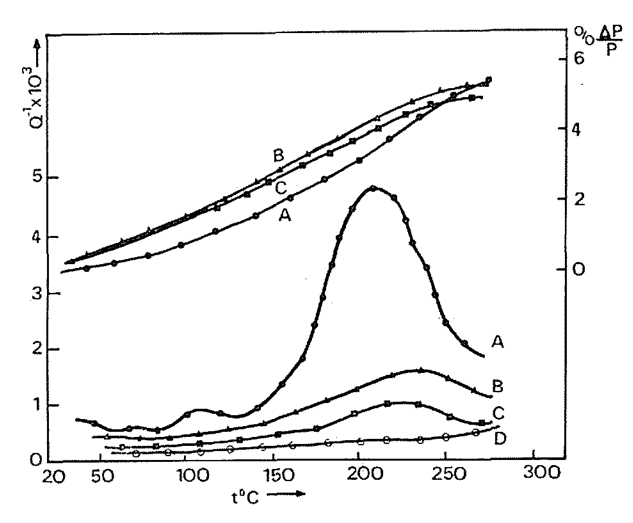


Fig. 1. — Variations de la période et du frottement intérieur avec la température des alliages : A : 0,8 % C-17 % Ni; B : 0,6 % C-20 % Ni; C : 0,3 % C-26 % Ni; D : 0 % C-31 % Ni.

paires (*i-s*), (*i-v*), (*i-i*) ainsi formées peuvent donner lieu à des relaxations anélastiques dont la présence a pu être vérifiée dans des alliages austénitiques [([1]) à ([9])]. Ce travail vise à évaluer l'importance relative de ces mécanismes dans l'austénite Fe-Ni-C.

Les alliages sont élaborés sous argon dans un four à induction à partir de fer électrolytique, de nickel (99,9) et de carbone nucléaire. Après homogénéisation à 1 000°C les échantillons sont trempés à l'eau. Par rayons X et microscopie optique on contrôle l'état austénitique et l'absence de graphite. Les concentrations en carbone et en nickel sont ajustées de façon à maintenir la température M_s au-dessous de la température ambiante.

La mesure du frottement intérieur s'effectue à l'aide d'un pendule de torsion inversé, automatique, sous une faible pression d'hélium. La figure 1 illustre les résultats obtenus sur quatre échantillons de compositions différentes.

Dans le domaine de température étudié l'absence de carbone (moins de 0,01 %) dans les échantillons entraîne la disparition du pic, ce qui exclut qu'un mécanisme de

réorientation de paires d'atomes en substitution soit à l'origine du pic. L'absence de phénomènes de précipitation en dessous de 350°C constatée par dilatométrie, la stabilité du pic au cours de plusieurs montées et descentes en température, l'insensibilité du frottement intérieur à l'amplitude de déformation et la variation de période conduisent à considérer que le pic est du à un phénomène de relaxation. L'énergie d'activation déduite du déplacement du pic avec la fréquence du pendule est de 35 kcal/mole. Cette valeur, très voisine de l'énergie d'activation relative à la diffusion du carbone dans l'austénite [10], indique que le phénomène observé est lié aux sauts des atomes de carbone, mais la largeur importante du pic montre qu'un temps de relaxation unique ne suffit pas à rendre compte des résultats.

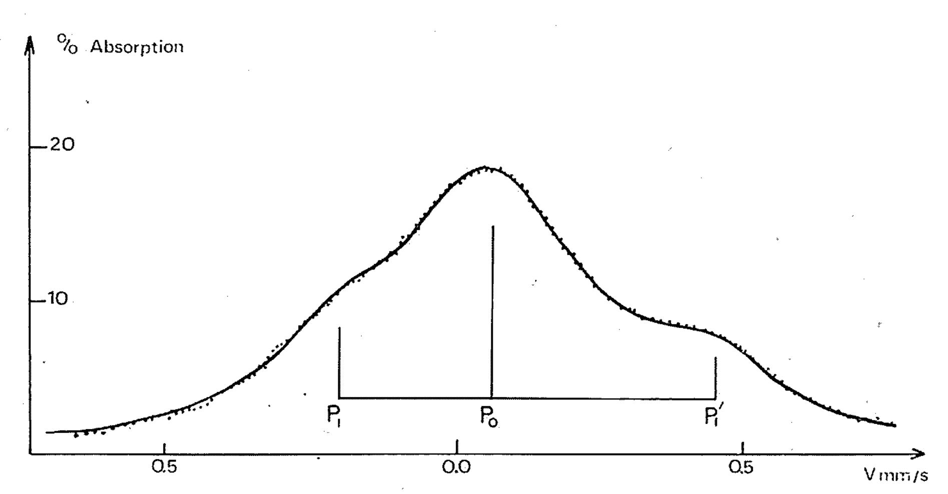


Fig. 2. — Spectre Mössbauer effectué à 20°C dans le mode accélération constante sur un échantillon austénitique FeNiC : 0,8 % C-17 % Ni.

La concentration en nickel de nos alliages est toujours importante, aussi la réorientation des paires (*i-i*), (*i-s*) ou (*i-v*) a-t-elle de fortes chances de s'effectuer entre des positions qui ne sont pas rigoureusement équivalentes. Par spectrométrie Mössbauer nous avons cherché si certains mécanismes sont éliminés par suite d'interactions nickel-carbone, et carbone-carbone importantes.

Le spectre Mössbauer obtenu sur un échantillon parfaitement austénitique $Fe_{100-x}Ni_xC_y$ ($x = 16$, $y = 4,5$) de 15 µm d'épaisseur est représenté sur la figure 2. Par ordinateur, ce spectre est décomposé en trois pics lorentziens $P'_1P_0P_1$. Le pic P_0 correspond aux atomes de fer « O » qui n'ont aucun carbone premier voisin et les deux pics P_1 et P'_1 sont attribués aux atomes de fer « I » ayant un atome de carbone premier voisin responsable de l'effet quadrupolaire de 0,65 mm/s. L'absence d'autres pics Mössbauer est conforme aux résultats de Génin et Flinn [11] qui montrent que la répulsion carbone-carbone dans l'austénite est forte, ce qui réduit considérablement l'importance d'éventuelles relaxations (*i-i*) contrairement au cas de l'austénite fer-azote [12]. Si les interactions Ni-C et Fe-C sont identiques, les densités d'environnements O et I sont 100-6 y et 6 y. Les valeurs expérimentales 75 et 25 montrent que la différence entre les deux couplages est faible. Bien que l'écart entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées soit en faveur d'une légère attraction exercée par le nickel, les effets d'épaisseur, l'élargissement des pics en

présence de nickel, le caractère non aléatoire de la distribution des substitutionnels interdisent de tirer des conclusions quant au sens du couplage.

Pour expliquer le pic de frottement intérieur obtenu, la spectrométrie Mössbauer n'interdit d'évoquer ni les paires (*i-v*) ni les paires (*i-s*). Dans une étude récente Ulitchny et Gibala ([8]) ont vérifié que l'intensité de relaxation est d'autant plus importante que la température de mise en solution est plus élevée, entre 900 et 1 200°C. Ce résultat est donc nettement en faveur d'une interprétation fondée sur des paires (*i-v*) mais la dissymétrie du pic et la persistance vers 240°C d'une partie du frottement intérieur sur des échantillons refroidis lentement montre que le mécanisme (*i-v*) n'est pas le seul responsable du frottement observé et qu'il faut envisager le rôle des paires (*i-s*). Le frottement intérieur Q^{-1} est donc la somme de deux termes : Q_v^{-1} dû aux paires (*i-v*) et Q_s^{-1} dû aux paires (*i-s*). L'analyse de l'évolution de la forme du pic avec les concentrations en nickel et en carbone indique que Q_v^{-1} est la contribution dominante vers les basses températures (220°C) et Q_s^{-1} vers les hautes températures (240°C). A température de mise en solution donnée, on peut attendre pour Q_v^{-1} une variation en y^2 puisque les complexes (*i-v*) sont vraisemblablement constitués d'une lacune entourée de deux atomes de carbone alignés suivant $\langle 100 \rangle$. En première approximation Q_s^{-1} varie comme le produit de la concentration en carbone y par la probabilité pour un interstitiel d'avoir un nickel proche voisin $6\,x\,(1-x)^5$.

Les résultats obtenus confirment avec une bonne approximation les variations prévues ce qui indique une diffusion plus facile du carbone au voisinage de la lacune qu'au voisinage du nickel.

Dès que la concentration en carbone dépasse 1 %, la contribution Q_v^{-1} est si importante qu'elle masque Q_s^{-1}, ce qui explique que le rôle simultané des paires (*i-s*) et (*i-v*) n'ait pas été mis en évidence plus tôt. En outre, l'utilisation d'alliages paramagnétiques a évité le frottement dû aux parois magnétiques ce qui facilite d'autant la mise en évidence des phénomènes dus aux paires (*i-s*) et (*i-v*). La contribution des paires nickel-carbone est faible, compte tenu de la concentration en paires (*i-s*). Ceci montre que la distorsion créée par le nickel sur le site du carbone est faible ce qui confirme les interactions Ni-C prévues par spectrométrie Mössbauer.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) Ke T'Ing-Sui et C. M. Wang, *Acta Physica Sinica*, 11, 1965, p. 387.
(2) T. S. Ke et C. T. Tsien, *Acta Physica Sinica*, 12, n° 6, 1956, p. 607.
(3) T. S. Ke et P. W. Yang, *Acta Physica Sinica*, 12, n° 5, 1957, p. 401.
(4) T. L. Wu et C. M. Wang, *Acta Physica Sinica*, 14, n° 4, 1958, p. 354.
(5) V. D. Verner, *Fiz. Metal. Metalloved*, 25, n° 2, 1968, p. 350.
(6) J. A. Peterson, R. Gibala et A. R. Troiabo, *J. Iron and Steel Inst.*, janvier, 1969, p. 86.
(7) V. Kandarpa et J. W. Spretnak, *Trans. Met Soc. A. I. M. E.*, 245, 1969, p. 1439.
(8) M. G. Ulitchny et R. Gibala, *Met. Trans.*, 4, 1973, p. 497.
(9) P. Moser et R. Pichon, *J. Phys.*, F 3, 1973, p. 363.
(10) Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, 1966.
(11) J. M. Genin et P. A. Flinn, *Trans. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 1419.
(12) J. Foct, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1159.

Laboratoire de Métallurgie
associé au C. N. R. S., sous le n° 159,
E. N. S. M. I. M.,
Parc de Saurupt,
54000 *Nancy.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Acrylates et méthacrylates de modèles de l'alcool polyméthylallylique.* Note (*) de MM. **Henri Gueniffey**, **François Rubon**, **Jacques Ully** et **Christian Pinazzi**, présentée par M. Georges Champetier.

Les oligomères anioniques du méthacrylate de méthyle représentant 1, 2 ou 3 motifs du polyméthacrylate de méthyle, ont été réduits par l'hydrure de lithium et d'aluminium. Les alcools obtenus, modèles de l'alcool polyméthylallylique, ont été estérifiés par le chlorure ou l'anhydride des acides acrylique et méthacrylique; ces différents esters ont été caractérisés en spectroscopie infrarouge et de RMN.

Une polymérisation sur matrice est caractérisée par la fixation d'un monomère sur une chaîne macromoléculaire, puis polymérisation de ce monomère et finalement, séparation du nouveau polymère de sa matrice. Les travaux existant sur ce genre de polymérisation utilisent dans la fixation du monomère sur la matrice, soit des forces d'origine électrostatiques [1], soit un effet donneur-accepteur [2]. Nous avons pensé que le monomère pouvait être lié au polymère servant de matrice par liaison covalente. En prenant un polyalcool comme matrice, il est possible de l'estérifier par un anhydride d'acide insaturé, puis de polymériser les doubles liaisons en chaîne latérale et de séparer le polymère formé du polymère de départ par hydrolyse ou réduction des fonctions esters. Le polyalcool choisi est l'alcool polyméthylallylique car il est aisé de synthétiser des modèles de ce polymère afin d'étudier les conditions de la réaction proposée. Les matrices phénoliques utilisées précédemment présentaient l'inconvénient d'être limitées en grandeur moléculaire [3]. Dans un premier temps, nous avons étudié la fixation de restes acryliques et méthacryliques sur des modèles représentant 1, 2 et 3 unités de l'alcool polyméthylallylique. L'ensemble des réactions mises en jeu au cours de ces synthèses peut être schématisé de la façon suivante :

$$CH_2{=}C(CH_3){-}C({=}O){-}OCH_3 \xrightarrow{CH_3ONa/CH_3OH} CH_3O{-}\left[CH_2{-}C(CH_3)(C({=}O)OCH_3)\right]_n{-}H \ \textbf{(I)} \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3O{-}\left[CH_2{-}C(CH_3)(CH_2OH)\right]_n{-}H \ \textbf{(II)}$$

$$CH_3O{-}\left[CH_2{-}C(CH_3)(CH_2OH)\right]_n{-}H \xrightarrow{CH_2{=}C(R){-}C({=}O){-}Cl} CH_3O{-}\left[CH_2{-}C(CH_3)(CH_2{-}O{-}C({=}O){-}C(R){=}CH_2)\right]_n{-}H \ \textbf{(III)}$$

$n = 1, 2$ et 3 $\qquad R = H$ ou CH_3

Les obligomères du méthacrylate de méthyle (I) ont été obtenus d'après la méthode décrite par Volker et coll. [4], en traitant un mélange de méthacrylate de méthyle et de méthanol au reflux par le méthylate de sodium. Afin d'éviter une polymérisation thermique, le méthacrylate de méthyle est stabilisé par addition d'une petite quantité d'hydroquinone. En faisant varier les proportions de méthanol par rapport au méthacrylate de méthyle, il est possible de favoriser la formation de l'oligomère $n = 1, 2$ ou 3. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau I.

TABLEAU I

	MM/CH_3OH (mole)	CH_3ONa (mole)	Rdt (%)	É (°C/mmHg)	n_D^{21}	Masse moléculaire calculée	Masse moléculaire trouvée
1........	1/1,2	0,02	50	$147/_{760}$	1,4031	132	130
2........	1/0,6	0,02	33	$100/_2$	1,4371	232	240
4........	1/0,2	0,02	15	$150/_2$	1,4572	332	330

RMN (τ en parties par million)

$CH_3(a)–O–CH_2(b)–[C(CH_3(g))(C{=}O–O–CH_3)–CH_2(f)]_{n-1}–C(CH_3(c))(H(e))–C{=}O–O–CH_3(d)$

n	a	b	c	d	e—f	g
1	6,75	6,5 à 8,6	8,87 et 8,97	6,4	7,1 à 7,7	–
2.......	6,75	6,65 à 6,89	8,87 et 8,97	6,4	de 7,4 à 8,7	8,9
3........	6,75	6,60 à 6,85	8,82 et 9,1	6,4	de 7,53 à 8,7	9,1

Les spectres de RMN sont pris sur des échantillons en solution dans CCl_4, à température ambiante, référence TMS.

La réduction des esters (I) est effectuée dans l'éther au reflux par l'hydrure de lithium et d'aluminium ([5]). Après addition de l'oligomère, le mélange réactionnel est laissé au reflux pendant 15 h sous forte agitation. Il est ensuite refroidi dans la glace et l'alcool formé est libéré par addition lente d'acide chlorhydrique concentré puis extrait à l'éther. L'alcool est isolé par évaporation de l'éther puis purifié par distillation pour le premier terme ou par chromatographie sur colonne de gel de silice, éluant chloroforme, pour les termes $n = 2$ et 3. Les oligomères modèles de l'alcool polyméthylallylique ont été caractérisés par spectrographie infrarouge et de RMN.

TABLEAU II

n	Rdt (%)	É (°C/mmHg)	n_D^{21}	Masse moléculaire calculée	Masse moléculaire trouvée
1..................	70	$157/_{760}$	1,4200	104	104
2..................	78	Non distillable	1,4557	176	171
3..................	72	» »	1,4751	248	251

RMN (τ en parties par million)

$CH_3(a)–O–CH_2(b)–[C(CH_3(g))(CH_2OH(h))–CH_2(f)]_{n-1}–C(CH_3(c))(H(e))–CH_2OH(d)$

n	a	b, d et h	c et g	e et f
1...............	6,7	de 6,5 à 6,8	9,05 et 9,17	de 7,82 à 8,5
2...............	6,7	de 6,64 à 6,9	9,02 et 9,2	de 8,19 à 8,98
3...............	6,7	de 6,4 à 6,9	9 et 9,2	de 8,15 à 8,90

Les spectres dans l'infrarouge montrent la disparition de l'absorption due aux carbonyles à 1 740 cm^{-1}, la conservation du pic $-CH_3$ à 1 110 cm^{-1} et l'absorption correspondant aux groupements $-OH$ à 3 330 et 1 040 cm^{-1}.

L'estérification des alcools (II) permettant d'obtenir les dérivés (III) a été réalisée par action du chlorure d'acide acrylique ou méthacrylique sur les alcools (II) en solution dans le benzène, en présence de triéthylamine, et par action de l'anhydride acrylique ou méthacrylique sur les solutions d'alcools (II) dans la pyridine. Cette dernière méthode est utilisable dans l'estérification de l'alcool polyméthylallylique, la pyridine étant un solvant de ce polyalcool. Les principales caractéristiques de ces esters sont groupées dans le tableau III.

TABLEAU III

	n	Rdt (%)	É (°C/mmHg)	n_D^{23}	Masse moléculaire calculée	Masse moléculaire trouvée
Esters acryliques.	1	54	58/2	1,4310	158	174
	2	50	Non distillable	1,4582	284	–
	3	45	» »	1,4745	410	–
Esters méthacryliques.	1	62	68/2	1,4281	172	180
	2	60	Non distillable	1,4480	312	–
	3	52	» »	1,4761	452	440

RMN (τ en parties par million)

$$CH_3-O-CH_2-\left[C(CH_3)(CH_2-O-C(=O)-C(R)=CH_2)-CH_2\right]_{n-1}-CH(CH_3)-CH_2-O-C(=O)-C(R)=CH_2$$

(a) CH_3–O ; (b) O–CH_2 ; (j) CH_3 de l'unité ; (c) CH_3 terminal ; (e) CH ; (d) CH_2–O ; (f) $CH_2=$

R=H ou CH_3
(h) (g)

R = H :

n	a	b	c	d	e	e, f	k
1.....	6,75	6,7 à 6,8	9 et 9,1	5,91 et 6	7,6 à 8,2	3,6 à 4,4	–
2.....	6,75	6,85	9 et 9,09	6,05 à 6,2	7,8 à 8,3	3,6 à 4,4	8,6 à 8,8
3.....	6,72	6,80	9 et 9,08	6,04 à 6,2	7,8 à 8,3	3,6 à 4,4	8,6 à 8,8

R = CH_3 :

n	a	b	c	d	e, k	f	g	j
1.....	6,70	6,7 à 6,8	8,98 et 9,1	5,92 et 6	7,6 à 8,1	3,9 à 4,5	8,1	–
2.....	6,75	6,85	8,96 et 9,07	6 à 6,2	8,5 à 8,8	3,9 à 4,5	8,1	9,07
3.....	6,72	6,82	8,93 et 9,08	6 à 6,2	8,5 à 8,8	3,9 à 4,5	8,1	9,08

Les esthers métacryliques sont très sensibles à l'action de la lumière et de la chaleur. Les esters acryliques sont beaucoup plus stables et peuvent être conservés à température ambiante.

Ces esters, en solution très diluée dans le benzène, en présence d'un grand excès d'azobisisobutyronitrile sont soumis à la cyclooligomérisation (polymérisation strictement limitée à la longueur de la matrice). Cette réaction est un modèle de polymérisation sur matrice.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

(1) V. A. Kabonov, *Macromol. Chem.*, 3, 1967, p. 391.
(2) K. Shima, Y. Kakui, M. Kinoshita et M. Imoto, *Makromol. Chem.*, 154, 1972, p. 247.
(3) H. Kämmerer er Sh. Ozaki, *Makromol. Chem.*, 91, 1966, p. 1.
(4) T. Völker, A. Neumann et U. Baumann, *Makromol. Chem.*, 63, 1963, p. 182.
(5) Von E. Doering et R. W. Yöung, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2295.

Laboratoire de Chimie
et Physicochimie organique et macromoléculaire,
Équipe de Recherche associée n° 311,
route de Laval,
72000 *Le Mans.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Stabilisation sur un brûleur d'une flamme froide de macromolécule.* Note (*) de MM. **Michel Lucquin**, **Lucien Delfosse** et Mlle **Christiane Baillet**, transmise par M. Georges Champetier.

Stabilisation d'une flamme froide de polypropylène sur un brûleur approprié. Cette flamme, peu intense, est photographiée avec l'aide d'un tube intensificateur d'image. Les clichés obtenus confirment la très grande proximité de la flamme froide avec la surface de la macromolécule fondue.

Dans le précédent mémoire [1] nous avons mis en évidence, dans le cas de certaines macromolécules (polyéthylène, polypropylène, etc.), un nouveau type de combustion, dite combustion froide. Ce résultat a été obtenu à l'aide d'un appareillage approprié [2]

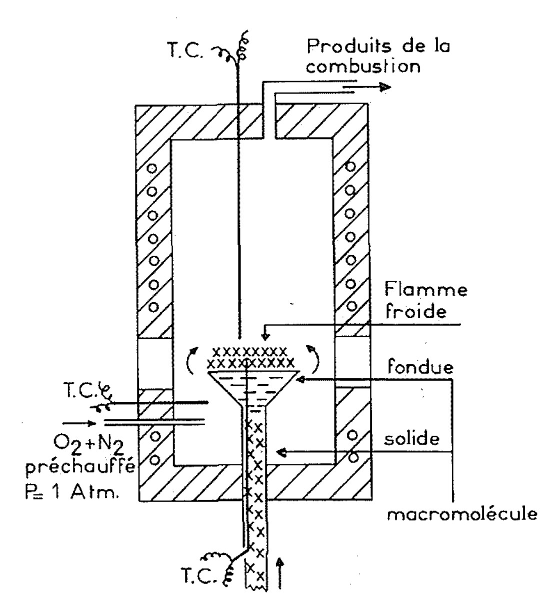
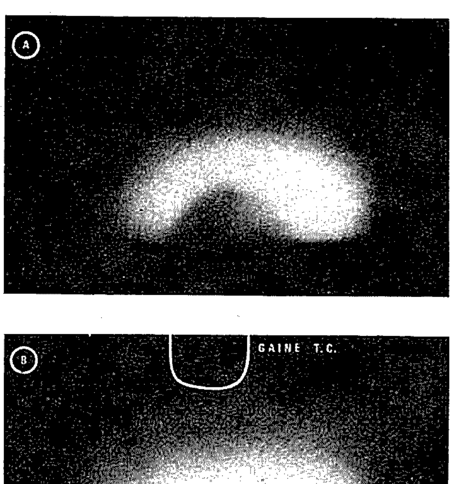


Fig. 1. — Stabilisation sur un brûleur d'une flamme froide de macromolécule.

qui s'apparente à celui de la méthode « statique » utilisée pour la combustion des mélanges gazeux.

L'utilisation d'un tube intensificateur d'images nous a permis de constater que la flamme froide se stabilisait, pendant quelques temps, au voisinage immédiat d'un échantillon (10 mg) introduit dans une atmosphère statique d'oxygène ou d'oxygène et d'azote chauffée aux environs de 300°C.

L'existence de cette flamme froide semble importante car sa présence permet d'expliquer pourquoi l'autoinflammation de certaines macromolécules se fait à des températures relativement basses par rapport à d'autres macromolécules qui ne présentent pas le même phénomène. Notons que la combustion froide est un phénomène bien connu pour la plupart des composés hydrocarbonés habituels (hydrocarbures, aldéhydes, cétones, étheroxydes, etc.).



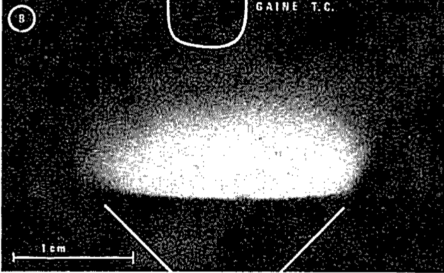


Fig. 2. — Photographies de la flamme froide.

Nous avons donc essayé de stabiliser une flamme froide de polypropylène en utilisant un brûleur spécialement construit à cet effet.

Le schéma de principe de ce brûleur est représenté sur la figure 1. L'échantillon de macromolécule est introduit à la partie inférieure sous forme d'un boudin de 6 mm de diamètre, dans une atmosphère dynamique constituée par de l'air suroxygéné (66,6 % d'azote et 33,3 % d'oxygène) avec un débit de 26 l/h et une température de 330° C. La partie supérieure du boudin fond et remplit un entonnoir en « pyrex » prévu à cet effet. On observe une flamme froide qui se stabilise au voisinage immédiat de la surface du matériau en fusion figure 2 *b*.

La figure 2 *a* représente le boudin en cours de fusion enveloppé par la flamme froide. Ce boudin a légèrement dépassé le sommet de l'entonnoir et on peut l'observer ainsi pendant quelques minutes avant la fusion totale.

Les photographies ont été obtenues en utilisant un intensificateur d'image ([3]) et un filtre à infrarouge constitué par une solution aqueuse de chlorure cuivrique à 10 % en poids ([4]). Elles ne donnent qu'une idée assez imparfaite de la flamme de diffusion observée, car celle-ci est bleue et peu intense. Cette nouvelle observation confirme donc la très grande proximité de la flamme par rapport à la surface du polymère fondu.

Si on considère les deux étapes du phénomène : 1° pyrolyse oxydante de la macromolécule liquide; 2° combustion froide des produits de la pyrolyse, il semble que la première, relativement lente, ait une vitesse déterminante. Ensuite la deuxième étape est beaucoup plus rapide et se produit donc au voisinage immédiat du matériau en utilisant les quantités de matières produites par la première étape.

En introduisant un thermocouple de chromel-alumel non protégé, en même temps que le boudin de macromolécule, nous avons pu mesurer une élévation de température

maximale de 52°C à 4 mm au-dessus de la surface du liquide, et une élévation de température de cette surface de 30°C environ. Cette observation donne un argument important en faveur de l'existence d'une oxydation hétérogène suivie par une faible flamme froide. Une flamme froide élève en effet, dans de bonnes conditions, la température du milieu de 100 à 150°C.

Notons pour terminer que nous avons aussi réussi à stabiliser la flamme froide dans l'air avec un débit d'air de 26 l/h.

De nouvelles études sont en cours actuellement. Nous essayons en particulier de retrouver par cette méthode dynamique le phénomène pulsatoire que nous avons appelé « flamme froide secondaire multiple » ([1]).

(*) Séance du 17 décembre 1973.

([1]) L. Delfosse, *Thèse*, Lille, janvier 1973; C. Baillet, L. Delfosse et M. Lucquin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973 (sous presse).

([2]) C. Baillet, L. Delfosse, S. Antonik et M. Lucquin, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 146.

([3]) J. P. Sawerysyn, H. Tourbez, M. Bridoux et M. Lucquin, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 331.

([4]) A. L. Olsen, L. W. Nichols et A. K. Rogers, *Appl. Opt.*, 11, 1972, p. 954.

Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de* (Yb, Eu) Fe_2O_4 *à l'état monocristallin et détermination des systèmes cristallins des composés des types* $LnFe_2O_4$ *et* $Ln_2Fe_3O_7$.

Note (*) de MM. **Omer Evrard**, **Bernard Malaman**, **François Jeannot**, M[lle] **Nicole Tannières** et M. **Jacques Aubry**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les phases type $LnFe_2O_4$ cristallisent dans le système monoclinique, groupe de recouvrement C 2, C *m* ou C 2/*m*. Les paramètres de (Yb, Eu) Fe_2O_4, obtenu à l'état monocristallin, sont : a = 6,038 Å, b = 3,486 Å, c = 9,228 Å; β = 115°82. Nous proposons pour $Lu_2Fe_3O_7$ une maille monoclinique dérivée de la précédente avec les paramètres a = 6,05 Å, b = 3,45 Å, c = 16,59 Å, β = 121°.

Dans les oxydes mixtes de type $LnFe_2O_4$, Ln peut représenter :

— soit une des six terres rares suivantes : Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Y;

— soit un mélange en proportions variables d'un des six éléments précités avec une autre terre rare quelconque [(1), (2)].

L'abaissement important du point de fusion de ces derniers composés nous a permis d'envisager la préparation de monocristaux en vue d'une étude cristalline complète de ce nouveau type de phase.

Nos différents essais ont abouti à la monocristallisation du composé (Yb, Eu) Fe_2O_4. Le mode de préparation est décrit ci-dessous :

Dans une nacelle en alumine, un mélange d'oxydes (4 Fe_2O_3-Yb_2O_3-Eu_2O_3) est réduit à 1 230°C dans une atmosphère H_2-H_2O à 54 % d'hydrogène pendant quelques heures. Le produit ainsi formé est ramené à 1 210°C en 72 h, par déplacement linéaire de la nacelle, puis trempé énergiquement. De la masse du produit, d'aspect fondu, on a sélectionné un monocristal.

TABLEAU I

Paramètres des phases $LnFe_2O_4$

$LnFe_2O_4$	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (degrés)
$LuFe_2O_4$	5,927	3,433	9,311	115°35
$YbFe_2O_4$	5,993	3,452	9,268	115°49
$TmFe_2O_4$	6,026	3,472	9,232	115°59
$ErFe_2O_4$	6,057	3,492	9,218	115°75
YFe_2O_4 / $HoFe_2O_4$	6,136	3,518	9,169	115°88

La détermination des paramètres et du groupe spatial a été réalisée à l'aide d'une chambre de Weissenberg avec la radiation K_α du cobalt. La phase (Yb, Eu) Fe_2O_4 cristallise dans le système monoclinique avec les caractéristiques suivantes :

$$a = 6{,}038 \text{ Å}, \quad b = 3{,}486 \text{ Å}, \quad c = 9{,}228 \text{ Å}, \quad \beta = 115°82.$$

Groupe spatial : C 2, C *m* ou C 2/*m*;

$$Z = 2, \quad d_{calc} = 6{,}68 \text{ g/cm}^3, \quad d_{mes} = 6{,}66 \text{ g/cm}^3.$$

Une étude cristallographique plus complète et la détermination de la structure sont en cours.

Les paramètres des phases type $LnFe_2O_4$ sont donnés dans le tableau I.

Pour la détermination de la maille cristalline de $Lu_2Fe_2O_7$ dont la préparation est décrite dans une autre Note ([2]), nous n'avons disposé que de clichés de poudres. Cependant, l'exploitation des plus grandes distances réticulaires et la comparaison avec le diffractogramme de $LuFe_2O_4$ (tableau II) nous permettent de proposer pour $Lu_2Fe_3O_7$ une maille monoclinique de paramètres :

$$a = 6{,}05\ \text{Å}, \quad b = 3{,}45\ \text{Å}, \quad c = 16{,}59\ \text{Å}, \quad \beta = 121°.$$

Les essais de monocristallisation de cette phase sont en cours.

TABLEAU II

Diffractogrammes de $LuFe_2O_4$ *et* $Lu_2Fe_3O_7$

$LuFe_2O_4$

Intensités relatives	*h k l*	d_{obs}	d_{calc}
F.......	0 0 1	8,44	8,414
F.......	0 0 2	4,21	4,207
FF.....	$\bar{1}$ 1 1	2,95	2,951
f.......	$\bar{2}$ 0 2	2,89	2,888
F.......	0 0 3	2,81	2,805
FF.....	$\bar{1}$ 1 2	2,69	2,69
m......	$\bar{2}$ 0 3	2,566	2,56
m......	$\bar{1}$ 1 3	2,293	2,295
m......	$\bar{2}$ 0 4	2,164	2,165
m......	$\bar{1}$ 1 4	1,928	1,925
f.......	$\bar{2}$ 0 5	1,819	1,818
FF.....	0 2 0	1,721	1,716
m......	0 2 1	1,68	1,682
m......	0 2 2	1,59	1,589

$Lu_2Fe_3O_7$

Intensités relatives	*h k l*	d_{obs}	d_{calc}
m......	0 0 1	14,24	14,22
F.......	0 0 2	7,10	7,11
m.......	0 0 3	4,72	4,74
f.......	0 0 4	3,54	3,555
m......	$\bar{1}$ 1 1	2,984	2,986
FF.....	$\bar{1}$ 1 2	2,97	2,974
f.......	$\bar{2}$ 0 4	2,924	2,934
F.......	$\bar{1}$ 1 3	2,836	2,842
F.......	$\bar{2}$ 0 5	2,75	2,745
FF.....	$\bar{1}$ 1 4	2,643	2,631
m......	$\bar{2}$ 0 6	2,525	2,507
ff.......	$\bar{2}$ 0 7	2,283	2,262
F.......	$\bar{1}$ 1 6	2,166	2,154
m......	$\bar{2}$ 0 8	2,056	2,034
F.......	$\bar{1}$ 1 7	1,952	1,94
f.......	$\bar{2}$ 0 9	1,85	1,832
ff.......	0 0 8	1,774	1,777
ff.......	$\bar{1}$ 1 8	1,76	1,751
FF......	0 2 0	1,722	1,725
ff.......	0 2 1	1,71	1,712
m......	0 2 2	1,676	1,676
m......	0 2 3	1,619	1,621
m......	$\bar{1}$ 1 9	1,60	1,589
f.......	0 2 4	1,549	1,552

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) Brevet ANVAR, n° 73.34.617 (1973).
(2) N. Tannières, O. Évrard et J. Aubry, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 241.

O. E., F. J., N. T. et J. A. :

Laboratoire de Chimie du Solide associé au C. N. R. S. n° 148,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex;*

B. M. :

Laboratoire de Chimie du Solide associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale B,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude cristallographique d'un trimolybdate de thallium* I. Note (*) de MM. **Marcel Touboul, Paul Toledano** et **Guy Perez**, présentée par M. Georges Champetier.

Les paramètres de la maille triclinique d'une variété de $Tl_2Mo_3O_{10}$ ont été déterminés : $a = 10{,}235 \pm 0{,}002$ Å, $b = 8{,}130 \pm 0{,}002$ Å, $c = 8{,}370 \pm 0{,}002$ Å, $\alpha = 109{,}95 \pm 0{,}05°$, $\beta = 107{,}14 \pm 0{,}05°$, $\gamma = 103{,}54 \pm 0{,}05°$, $V = 580{,}5$ Å^3. La maille renferme deux motifs, le groupe d'espace peut être P 1 ou P $\bar{1}$.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude des composés oxygénés du thallium et des bronzes de molybdène. Peu de données existent sur les molybdates de thallium I [(1) à (4)]. Les résultats les plus récents sont la mise en évidence par ATD de quatre variétés allotropiques de Tl_2MoO_4 par Gaultier et Pannetier (3) qui fournissent les paramètres des mailles et les diagrammes de poudre des formes stables à 20 et 50°C. D'autre part Belyaev et coll. (4) ayant exploré le système binaire Tl_2MoO_4-MoO_3 par analyse thermique en ont déduit l'existence des composés : Tl_2MoO_4 (dimorphe), $Tl_4Mo_3O_{11}$, $Tl_2Mo_2O_7$, $Tl_2Mo_3O_{10}$ (trimorphe), $Tl_2Mo_5O_{16}$, $Tl_2Mo_7O_{22}$ (dimorphe); ils ne fournissent cependant aucune donnée cristallographique. Au cours de notre travail plusieurs phases cristallines se sont manifestées, qui sont en cours d'étude.

Cette Note est relative à une variété de trimolybdate de thallium. La préparation s'effectue à partir de trioxyde de molybdène et de carbonate de thallium I; la réaction suivie par thermogravimétrie est totale avant 300°C. Le refroidissement du mélange fondu conduit à une masse hétérogène comprenant des monocristaux de $Tl_2Mo_3O_{10}$ accompagnés généralement d'une ou plusieurs autres phases cristallisées. La formule des monocristaux a pu être déterminée par analyse chimique, qui consiste essentiellement à doser le thallium selon la méthode de Zintl et Rienacker (5) : oxydation du thallium I en thallium III par le bromate de potassium. La formule est confirmée par l'examen cristallographique.

Les cristaux examinés se présentent sous la forme d'aiguilles incolores, facilement déformables. Les clichés de Weissenberg et de précession ont permis de déterminer les paramètres cristallographiques. La maille est triclinique.

Le groupe d'espace est P 1 ou P $\bar{1}$. Le spectre de poudre réalisé sur une chambre de Seeman-Bohlin (Cu K_α) a été indexé. Les paramètres de la maille, affinés par la méthode des moindres carrés, sont :

$$a = 10{,}235 \pm 0{,}002 \text{ Å}, \quad b = 8{,}130 \pm 0{,}002 \text{ Å}, \quad c = 8{,}370 \pm 0{,}002 \text{ Å},$$
$$\alpha = 109{,}95 \pm 0{,}05°, \quad \beta = 107{,}14 \pm 0{,}05°, \quad \gamma = 103{,}54 \pm 0{,}05°,$$
$$V = 580{,}5 \text{ Å}^3.$$

La densité mesurée, 4,88, correspond à deux motifs $Tl_2Mo_3O_{10}$ par maille élémentaire ($d_{calc} = 4{,}90$).

Une autre variété, orthorhombique, de trimolybdate a été isolée. D'autre part l'analyse thermique conduite à l'échauffement d'un mélange de cette composition montre quatre

TABLEAU

Diagramme de poudre de $Tl_2Mo_3O_{10}$

$h\ k\ l$	d_{calc}	d_{mes}	I/I_0
1 0 0.....	9,076	9,07	4
0 1 0.....	7,091	7,06	12
1 1 0.....	4,789	4,80	32
$\bar{1}$ 1 1.....	4,733	4,73	21
2 0 0.....	4,538	4,55	2
0 1 1.....	4,201	4,21	23
0 $\bar{2}$ 1.....	3,945	3,94	26
$\bar{2}$ $\bar{1}$ 1.....	3,821	3,82	49
$\bar{1}$ 2 0.....	3,820		
2 $\bar{1}$ 1.....	3,713	3,72	37
$\bar{2}$ 0 2.....	3,630	3,64	12
0 0 2.....	3,588	3,59	12
0 2 0.....	3,546	3,544	100
$\bar{2}$ $\bar{1}$ 2.....	3,446	3,443	77
0 $\bar{2}$ 2.....	3,375	3,376	37
$\bar{3}$ 0 1.....	3,317	3,320	28
2 $\bar{2}$ 1.....	3,303	3,290	44
$\bar{3}$ 1 0.....	3,255	3,254	58
1 $\bar{2}$ 2.....	3,132	3,140	77
$\bar{2}$ 1 2.....	3,053	3,064	68
3 0 0.....	3,026	3,027	35
1 2 0.....	2,951	2,957	58
$\bar{3}$ 2 0.....	2,895	2,905	33
$\bar{3}$ $\bar{1}$ 1.....	2,793	2,795	7
$\bar{2}$ $\bar{2}$ 1.....	2,732	2,729	12
3 $\bar{1}$ 1.....	2,729		
2 $\bar{1}$ 2.....	2,686	2,688	26
$\bar{2}$ $\bar{1}$ 3.....	2,684		
3 $\bar{2}$ 1.....	2,656	2,656	11
$\bar{1}$ 0 3.....	2,589	2,586	18
2 1 1.....	2,552	2,551	18
$\bar{1}$ 3 0.....	2,529	2,525	7
$\bar{4}$ 0 1.....	2,475	2,475	11
3 0 1.....	2,451	2,457	7
$\bar{4}$ 1 0.....	2,441	2,436	4
$\bar{1}$ $\bar{3}$ 2.....	2,396	2,398	16
$\bar{4}$ 1 2.....	2,360	2,357	9
$\bar{3}$ 3 0.....	2,331	2,333	11
3 $\bar{3}$ 1.....	2,299	2,295	18
$\bar{1}$ 2 2.....	2,292		
$\bar{3}$ $\bar{2}$ 1.....	2,208	2,206	19
$\bar{4}$ $\bar{1}$ 1.....	2,171	2,170	9
1 $\bar{3}$ 3.....	2,168		
4 $\bar{2}$ 1.....	2,151	2,149	5
1 3 0.....	2,104	2,103	7
3 $\bar{3}$ 2.....	2,071	2,072	25
$\bar{2}$ $\bar{3}$ 3.....	2,041	2,040	32
1 $\bar{4}$ 1.....	2,014	2,014	5
0 3 1.....	1,998	1,999	4
0 $\bar{1}$ 4.....	1,957	1,953	5
3 0 2.....	1,952		
$\bar{4}$ $\bar{2}$ 2.....	1,911	1,909	4
$\bar{2}$ 4 0.....	1,910		
$\bar{3}$ 0 3.....	1,859	1,860	23
3 $\bar{4}$ 2.....	1,817	1,818	14
$\bar{1}$ $\bar{4}$ 1.....	1,785	1,785	25
4 $\bar{4}$ 1.....	1,747	1,746	5
$\bar{4}$ 1 4.....	1,699	1,697	11
$\bar{2}$ $\bar{4}$ 2.....	1,696		
0 3 2.....	1,665	1,663	12
2 $\bar{3}$ 4.....	1,664		
$\bar{3}$ $\bar{2}$ 2.....	1,620	1,620	5
5 1 0.....	1,620		
$\bar{3}$ $\bar{2}$ 5.....	1,619		
$\bar{3}$ 4 0.....	1,601	1,602	16

phénomènes, ce qui confirme les résultats de Belyaev et coll. ([4]). Ces auteurs attribuent ces accidents à deux transformations (à 407 et 426°C), une péritexie (à 467°C) et une fin de fusion (à 548°C). Cependant des recuits vers 390°C permettent d'atténuer et même d'effacer les deux phénomènes thermiques à 407 et 426°C. En outre, l'évolution cristallographique des monocristaux de $Tl_2Mo_3O_{10}$, suivie en fonction de la température sur une chambre de Guinier-Lenné, conduit à 350°C au spectre de diffraction du composé $Tl_2Mo_5O_{16}$, préparé par ailleurs.

Ces résultats partiels mettent en évidence la complexité du comportement des phases solides et ne trouvent pas une explication satisfaisante dans le diagramme d'équilibre établi par Belyaev.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

([1]) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, XIV, 1959, p. 690.
([2]) R. S. SAXENA et M. L. MITTAL, *Ind. J. Chem.*, 2, (1), 1964, p. 30.
([3]) M. GAULTIER et G. PANNETIER, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 271.
([4]) I. N. BELYAEV, A. L. DOROSHENKO et A. NESTEROV, *Zh. Neorg. Khim.*, 16, (9), 1971, p. 2604.
([5]) E. ZINTL et F. RIENACKER, *Z. anorg. allgem. chem*, 153, 1926, p. 276.

M. T. et P. T. :
Laboratoire de Chimie minérale des Sels,
Université de Paris VI, Bât. F.,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05;

G. P. :
Laboratoire de Chimie minérale structurale,
Faculté des Sciences et Techniques,
Université de Rouen,
6, *boulevard de Broglie,*
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence d'un nouvel oxyde de bismuth et de ruthénium.* Note (*) de MM. **Francis Abraham, Guy Nowogrocki** et **Daniel Thomas**, présentée par M. Georges Champetier.

Par chauffage à l'air, à température inférieure à 975°C, de mélanges Bi_2O_3, 2 RuO_2, se forme une phase vraisemblablement plus riche en oxygène que $Bi_2Ru_2O_7$. Elle cristallise dans le système cubique : $a = 9{,}302$ Å, groupe d'espace P n 3 et se transforme irréversiblement à 975°C en phase pyrochlore. Sa structure apparaît proche de celle de $Bi_3GaSb_2O_{11}$ récemment décrite.

Le système oxyde de bismuth-oxyde de ruthénium n'a pas fait l'objet, à ce jour, d'études systématiques. Néanmoins, Bouchard et Gillson ([1]) ont isolé et caractérisé, par chauffage à 900°C en tubes de platine évacués, de mélanges Bi_2O_3, 2 RuO_2, une phase de type pyrochlore de composition $Bi_2Ru_2O_7$. Nos investigations ont permis de confirmer l'existence de cette phase : elle se forme par chauffage à l'air, dès 1000°C, de mélanges de Bi_2O_3 et de RuO_2, ou de Bi_2O_3 et Ru dans des proportions telles que Bi/Ru = 1. Elle apparaît également en tubes d'or scellés, à partir du mélange des oxydes. Un dosage des éléments métalliques par microanalyse électronique, effectué sur des monocristaux et sur poudre, permet de vérifier le rapport Bi/Ru.

Cependant, lorsque les préparations sont effectuées à l'air à une température inférieure à 975°C, apparaît pour le même rapport Bi/Ru une nouvelle phase de spectre X totalement différent : alors que la structure pyrochlore est de symétrie cubique à faces centrées, le diagramme de poudre de cette phase inédite révèle un réseau cubique primitif. Le dosage par microanalyse électronique confirme le rapport Bi/Ru = 1. La détermination de l'oxygène par réduction à 600°C par H_2 conduit à une formule proche de $Bi_2Ru_2O_{7,3}$. Une préparation effectuée à 800°C sous courant d'argon conduit à la phase pyrochlore : ce fait tend à confirmer l'excès d'oxygène par rapport à $Bi_2Ru_2O_7$. Néanmoins, l'imprécision des dosages de l'oxygène incite à proposer une formule du type $Bi_2Ru_2O_{7+x}$ dans l'attente de nouveaux résultats.

L'étude cristallographique a été menée sur poudre et sur monocristal; le paramètre de la maille cubique a été affiné à la fois à partir des mesures effectuées sur poudre à l'aide d'un diffractomètre et lors des mesures d'intensité sur monocristal; l'affinement conduit dans les deux cas à la valeur $a = 9{,}302$ Å. Le tableau donne l'indexation du diagramme de poudre. Le groupe d'espace, déterminé par les extinctions relevées sur les diagrammes de Weissenberg, est P n 3 (les réflexions $h\,k\,0$ n'existent que si $h+k = 2\,n$). La densité expérimentale ($d = 8{,}8$) implique la présence de six groupements formulaires par maille.

Un premier examen des positions équivalentes du groupe d'espace montre que les douze Bi ne peuvent occuper les sites 12 f ou 12 g car leur contribution aux réflexions telles que $h+k+l = 2\,n+1$ serait nulle, alors que certaines d'entre elles comptent parmi les plus intenses du spectre. L'étude de la projection de Patterson P (xy) indique que le bismuth doit occuper les positions 4 b et 8 e avec un paramètre x voisin de 3/8.

Ces résultats préliminaires se trouvent confirmés par une publication récente de Sleight et Bouchard ([2]) qui isolent, à partir de mélanges d'oxydes de gallium, bismuth et antimoine, un composé de caractéristiques cristallographiques très proches de $Bi_2Ru_2O_{7+x}$. L'étude structurale leur permet de proposer la formule $Bi_3GaSb_2O_{11}$

TABLEAU

h k l	I/I₀	$1/d^2$	*h k l*	I/I₀	$1/d^2$
1 1 0	8	0,023 11	5 2 2 / 4 1 1	13	0,381 38
1 1 1	3	0,034 67	5 3 0 / 4 3 3	3	0,392 94
2 2 0	34	0,092 47	6 0 0 / 4 4 2	23	0,416 05
2 2 1	71	0,104 01	6 2 0	8	0,462 28
3 1 0	100	0,115 57	6 2 1 / 4 4 3	11	0,473 84
3 1 1	66	0,127 13	5 4 1	9	0,485 40
2 2 2	12	0,138 69	5 3 3	7	0,496 95
3 2 1	21	0,161 80	6 2 2	2	0,508 51
3 2 2	11	0,196 47	6 3 1	4	0,531 63
4 1 1 / 3 3 0	19	0,208 03	4 4 4	6	0,554 74
3 3 1	4	0,219 58	6 3 2	4	0,566 30
4 2 0	10	0,231 14	7 1 0 / 5 5 0 / 5 4 3	2	0,577 85
4 2 1	3	0,242 70	6 4 2	2	0,647 20
5 1 0 / 4 3 1	62	0,300 48	7 3 0	8	0,670 31
5 1 1 / 3 3 3	31	0,312 04			
5 2 1	4	0,346 71			
4 4 0	14	0,369 83			

la maille cubique contient quatre motifs répondant à cette formule. L'analogie apparaît plus clairement par la substitution de (Ga+Sb) par Ru, conduisant au composé $Bi_3Ru_2SbO_{11}$. Nos résultats s'interprèteraient alors en considérant que la maille cubique contient quatre groupements $Bi_3Ru_3O_{11}$. Enfin, ces auteurs signalent que la structure de ces nouvelles phases, dérivée de $KSbO_3$, possède des points communs avec la structure pyrochlore. Or, $Bi_2Ru_2O_{7+x}$ se transforme par chauffage à l'air à 975° C en $Bi_2Ru_2O_7$: la transformation est irréversible, même après un maintien d'un mois à 800°C.

La détermination de la structure, qui se poursuit actuellement, devrait permettre de préciser ces analogies.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) R. J. BOUCHARD, J. L. GILLSON, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 669-680.

(2) A. W. SLEIGHT, R. J. BOUCHARD, *Inorg. Chem.*, 12 (10), 1973, p. 2314-2316.

Laboratoire de Cristallographie,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36, 59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du méthyl-3 bétulétol.* Note (*) de MM. **Michel Goudard** et **Jean Chopin**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction d'Allan-Robinson appliquée à la trihydroxy-2.4.6 diméthoxy-ω.3 acétophénone et à l'anhydride anisique conduit à un mélange de dihydroxy-5.7 triméthoxy-3.6.4' flavone (85 %) identique au méthyl-3 bétulétol naturel et de dihydroxy-5.7 triméthoxy-3.8.4' flavone (15 %). Les spectres de masse des deux isomères présentent des différences intéressantes.

Wollenweber et Lebreton (1) ont donné le nom de méthyl-3 bétulétol à un nouveau composé naturel extrait des bourgeons de *Betula ermanii*, et lui ont attribué la structure de la dihydroxy-5.7 triméthoxy-3.6.4' flavone (I) sur la base des propriétés spectrales dans l'ultraviolet et l'infrarouge et des spectres de masse et de RMN du dérivé acétylé.

Afin de vérifier la structure proposée, nous avons appliqué la méthode d'Allan-Robinson (2) à l'anhydride anisique et à la trihydroxy-2.4.6 diméthoxy-ω.3 acétophénone (II) qui pouvait conduire à deux isomères de position : la dihydroxy-5.7 triméthoxy-3.6.4' flavone (I) et la dihydroxy-5.7 triméthoxy-3.8.4' flavone (III), suivant l'orientation de la cyclisation.

(I) $R_1 = OCH_3$, $R_2 = H$; (III) $R_1 = H$, $R_2 = OCH_3$.

(II) $R = —CO—CH_2OCH_3$;

L'isomère 5.7.8 (III) était déjà connu, puisqu'il a été isolé pour la première fois par Dawson et coll. (3) à partir d'une espèce nouvelle de *Beyeria*, et synthétisé par Farkas et coll. [(4), (5)] et par Bhrara et coll. (6).

Un mélange de 0,5 g de (II) (7), 1,76 g d'anhydride anisique, 0,875 g d'anisate de sodium et 1,5 g de sable est chauffé à 170°C pendant 3 h 30 mn sous vide (15 mm de mercure), repris par 10 cm³ de potasse méthanolique 10 % et porté au reflux pendant 45 mn.

Après dilution par 800 cm³ d'eau et saturation par un courant de CO_2, on recueille un précipité jaune (300 mg, Rdt 40 %) dont le spectre de RMN (60 MHz, δ_{TMS}) dans $CDCl_3$ présente un singulet à 6,46 correspondant au proton H-6 de (III) (3) et un singulet à 6,58 attribuable au proton H-8 de (I), qui doit apparaître à champ plus faible que le précédent (12). Le rapport d'intégration est le même que ceux des deux singulets à 4,03 [OCH_3-8 de (III)] et 4,07 [OCH_3-6 de (I)] et des deux singulets à 12,43 [OH-5 de (III)] et 12,93 [OH-5 de (I)], ce qui permet de conclure que le mélange contient 85 % de (I) et 15 % de (III).

Les deux isomères ont pu être séparés par chromatographie préparative sur couche mince de gel de silice H « Merck » dans le solvant toluène-acétate d'éthyle-acide formique (10 : 4 : 1). Le constituant majeur présente le même R_f 0,56 qu'un échantillon

de méthyl-3 bétulétol [8] et le constituant mineur le même R_f 0,44 qu'un échantillon de dihydroxy-5.7 triméthoxy-3.8.4' flavone (III) synthétique [9].

L'élution des bandes est réalisée par le même solvant.

Après évaporation sous vide et recristallisation dans l'éthanol, le constituant majeur est obtenu sous forme d'aiguilles jaunes, F 158-160°C; $C_{18}H_{16}O_7$, calculé %, C 62,79; H 4,68; trouvé %, C 63,12; H 4,70; λ_{max} : 271 et 336 nm (log ε 4,35 et 4,39) (EtOH); 282 et 355 nm (+$AlCl_3$); 273 et 357 nm (+NaOAc); 373 nm (+NaOEt).

Le point de fusion n'est pas abaissé par mélange avec le méthyl-3 bétulétol [litt. 159-162°C [1], 157-160°C [10]] et les spectres ultraviolet et infrarouge sont identiques à ceux du produit naturel.

Le dérivé acétylé obtenu par action de l'anhydride acétique dans la pyridine à froid présente un point de fusion F 169-171°C, non abaissé par mélange avec l'acétate de méthyl-3 bétulétol [11] [litt. 171-173°C [1], 168-171°C [10]], et le même spectre infrarouge que ce dernier.

Le méthyl-3 bétulétol est donc identique au constituant majeur du produit de la réaction d'Allan-Robinson, c'est-à-dire à la dihydroxy-5.7 triméthoxy-3.6.4' flavone (I).

La structure (I) du produit synthétique est en effet confirmée par les spectres de RMN et de masse.

Le spectre de RMN (60 MHz) du produit pur dans $CDCl_3$ présente les signaux suivants ($\delta_{TMS}.10^{-6}$) : trois OCH_3 (*s*) à 3,87, 3,90 et 4,06; H-8 (*s*) à 6,58; H-3'.5', doublet (J : 9 Hz) centré à 7,05; H-2'.6', doublet (J : 9 Hz) centré à 8,11; OH-5 (*s*) à 12,93.

Le spectre de RMN (60 MHz) du dérivé triméthylsilylé [12] dans CCl_4 présente trois OCH_3 (*s*) à 3,72, 3,82 et 3,85; H-8 (*s*) à 6,51; H-3'.5' (*d*, J : 9 Hz) à 6,92 et H-2'.6' (*d*, J : 9 Hz) à 8,0.

Le spectre de masse de (I) présente les pics principaux suivants : *m/e* 344 (M, 100 %), 343 (M−H, 24 %), 329 (M−CH_3, 54 %), 326 (M−H_2O, 15 %), 325 (M−H−H_2O, 12 %), 315 (M−H−CO, 5 %), 311 (M−H_2O−CH_3, 7 %), 301 (M−CH_3−CO, 22 %), 286 (M−CH_3−$COCH_3$, 5 %), 283 (M−H_2O−CH_3−CO, 12 %), 258 (M−CH_3−$COCH_3$ −CO, 7 %), 167 [pic A de Audier [13]−CH_3, 6 %], 158 (M−CO/2, 12 %), 148 (11 %), 143 [(M-58)/2, 9 %], 135 [pic C de Audier [13], 18 %], 129 [(M-86)/2, 8 %], 119 (11 %), 77 (10 %), 69 (22 %). Des pics métastables à 314-315, 309, 297, 277-274, 272, 258, 248 et 233 correspondent respectivement aux transitions 344 → 329, 344 → 326, 326 → 311, 329 → 301, 301 → 286, 311 → 283, 329 → 286, 286 → 258.

Ce schéma de fragmentation et l'importance relative des pics sont tout à fait semblables à ceux qui ont été décrits [14] pour la jacéidine (trihydroxy-5.7.4' triméthoxy-3.6.3' flavone) qui ne diffère de (I) que par les substituants du phényle latéral.

Le spectre de masse de (III) présente avec celui de (I) d'intéressantes différences, notamment la disparition presque totale des pics à *m/e* 326, 325 et 283 résultant de la perte de H_2O; seul le pic 311 (4 %) subsiste, mais la présence d'un pic métastable à 294 au lieu de 297 montre qu'il résulte de la perte d'eau à partir de l'ion M−CH_3 qui constitue le pic de base du spectre.

Cette prépondérance du pic M−CH_3 apparaît également dans le spectre de masse d'autres dihydroxy-5.7 méthoxy-8 flavonols [15].

Les pics principaux sont les suivants : *m/e* 344 (M, 71 %), 343 (9 %), 329 (100 %), 315 (3 %), 311 (4 %), 301 (6 %), 286 (8 %), 172 (M/2, 5 %), 167 (3 %), 158 (7 %), 148 (7 %),

143 (8 %), 139 (6 %), 135 (13 %), 119 (5 %), 77 (5 %), 69 (7,5 %). Des pics métastables sont présents à 314-315, 300, 294, 277-274, 272, 257, 248 et 233.

En conclusion, la synthèse de la dihydroxy-5.7 triméthoxy-3.6.4' flavone (I) a permis de confirmer la structure proposée pour le méthyl-3 bétulétol et de compléter l'étude de ses propriétés spectrales.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) *Biochimie*, 53, 1971, p. 935.
(2) *J. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 2192.
(3) R. M. Dawson, C. A. Henrick, P. R. Jefferies et E. J. Middleton, *Austral. J. Chem.*, 18, 1965, p. 1871.
(4) L. Farkas et M. Nogradi, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 3759.
(5) L. Farkas, A. Gottsegen et M. Nogradi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 55, 1968, p. 311.
(6) S. C. Bhrara, A. C. Jain et T. R. Seshadri, *Indian J. Chem.*, 3, 1965, p. 68.
(7) K. Fukui, T. Matsumoto, S. Nakamura, M. Nakayama et T. Horie, *Experientia*, 24, 1968, p. 108.
(8) Dû au Professeur Lebreton.
(9) Dû au Professeur Farkas.
(10) E. Wollenweber, M. L. Bouillant, P. Lebreton et K. Egger, *Z. Naturforsch.*, 26, 1971, p. 1188.
(11) Dû au Docteur Wollenwebér.
(12) T. J. Mabry, K. R. Markham et M. B. Thomas, *The Systematic Identification of Flavonoids*, Springer Verlag, 1970, p. 253.
(13) H. Audier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2892.
(14) J. H. Bowie et D. W. Cameron, *Austral. J. Chem.*, 19, 1966, p. 1627.
(15) M. Jay et B. Voirin, Communication personnelle.

Laboratoire de Chimie biologique,
U. E. R. de Chimie-Biochimie,
Université Claude Bernard, Lyon I,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la pyrido-*[3.4-*d*] *pyrimidine*. Note (*) de MM. **Bernard Duchesnay, André Decormeille, Guy Queguiner** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons mis au point une nouvelle synthèse de la pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine par oxydation de l'hydrazino-4 pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine. L'action de l'iodure de méthyle, des organométalliques, de l'acide perphtalique et du carbanion de l'acétophénone a été étudiée.

La pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine **3** a été préparée pour la première fois par hydrolyse basique de la N'--(*p*-toluène-sulfonyl-hydrazino)-4 pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine ([1]). Nous l'avons synthétisée en oxydant l'hydrazino-4 pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine **2** par l'oxyde mercurique. Le composé **2** est obtenu par condensation à 20°C de l'hydrazine anhydre sur la chloro-4 pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine **1** ([4]).

2 : Spectre infrarouge (KBr) : ν (NH), 3 200 cm^{-1}.
2 : Spectre de RMN (DMSO, δ 10^6/DMSO) : H_2, 5,55; H_5, 5,21; H_6, 5,88; H_8, 6,14.

L'hydrazino-4 pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine est caractérisée par son dérivé de condensation avec le benzaldéhyde **4**. F 222°C.

4 : Analyse : calculé %, C 67,46; H 4,45; N 28,09; trouvé %, C 67,5; H 4,41; N 28,2.
4 : Spectre de RMN (DMSO, δ 10^6/DMSO) : H_2, 6,05; H_5, 5,50; H_6, 6,03; H_8, 6,30.

Nous avons fait réagir avec la pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine des agents nucléophiles tels que des organométalliques et le carbanion de l'acétophénone : Le carbanion de l'acétophénone réagit lentement avec la pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine, pour donner l'(oxo-2 phényl-2 éthyl)-4 dihydro-3.4 pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine **5**. F 97°C.

5 : Analyse : calculé %, C 71,70; H 5,21; N 16,72; trouvé %, C 71,5; H 5,30; N 16,4.
5 : Spectre infrarouge (KBr) : ν (NH), 3 200 cm^{-1}; ν (CO), 1 700 cm^{-1}.
5 : Spectre de RMN ($CDCl_3$, δ 10^6/TMS) : H (CH_2), 3,21 et 3,73; H (CH), 5,31; H_2, 7,38; H phényl (2 et 6), massif centré à 7,95; H phényl (3, 4 et 5), massif centré à 7,38; H_5, 6,88; H_6, 8,25; H_8, 8,36.

L'oxydation du dérivé **5** par le permanganate de potassium dans l'acétone permet d'obtenir l'(oxo-2 phényl-2 éthyl)-4 pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine **6**.

5 $\xrightarrow[CH_3COCH_3]{KMnO_4}$ 6a ⇌ 6b

L'examen du spectre infrarouge et du spectre de RMN montre que le composé **6** se présente essentiellement sous la forme énol **6** *b*. F 208°C.

6 : Analyse : calculé %, C 72,28; H 4,45; N 16,86; trouvé %, C 72,2; H 4,12; N 16,7.
6 : Spectre infrarouge (KBr) : ν (OH), 3 450 cm^{-1}.
6 : Spectre de RMN ($CDCl_3$, δ 10^6/TMS) : H (CH=), 6,75; H_2, 8,00; H phényl (2 et 6), massif centré à 8,00; H phényl (3, 4 et 5), massif centré à 7,56; H_5, 7,73; H_6, 8,63; H_8, 8,01.

La synthèse univoque du dérivé **6** est effectuée par action du carbanion de l'acétophénone sur la chloro-4 pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine.

$CH_3-CO-C_6H_5$, Na NH_2

Les spectres de RMN et infrarouge du composé obtenu sont identiques à ceux du composé **6**.

Le méthyllithium et l'iodure de méthylmagnésium réagissent avec l'hétérocycle **3** pour donner après hydrolyse : la méthyl-4 dihydro-3.4 pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine **7**. Ce dérivé est oxydé soit à l'air, soit par le permanganate de potassium dans l'acétone. Nous obtenons la méthyl-4 pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine **8**. F 120°C.

1) Li CH_3 2) H_2O → **7** → [O] → **8**

7 : Spectre infrarouge (film) : ν (NH), 3 380 cm^{-1}.
8 : Analyse : calculé %, C 66,19; H 4,86; N 28,95; trouvé %, C 66,2; H 4,78; N 29,2.
8 : Spectre de RMN ($CDCl_3$, δ 10^6/TMS) : H (CH_3), 2,98; H_2, 9,31; H_5, 7,86; H_6, 8,8; H_8, 9,50.

Le composé **8** est synthétisé de façon univoque par hydrolyse basique de l'(oxo-2 phényl-2 éthyl)-4 pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine **6**.

Nous avons observé que la liaison C=N en 3.4 du cycle pyrimidinique de la pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine est la plus réactive vis-à-vis des agents nucléophiles. Une réactivité comparable est constatée pour la quinazoline et la pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine [(2), (3)].

L'iodure de méthyle réagit lentement à 20°C avec l'hétérocycle **3** dissout dans le benzène. Nous obtenons l'iodure de méthyl-7 pyridinio-[3.4-*d*] pyrimidine **9**. L'azote pyridinique est plus réactif que les azotes pyrimidiniques vis-à-vis de l'iodure de méthyle.

9 : Analyse : calculé %, C 35,16; H 2,93; N 15,38; trouvé %, C 35,15; H 2,66; N 15,6.
9 : Spectre de RMN (DMSO, δ 10^6/DMSO) : H (CH_3), 2,13; H_2, 7,31; H_4 7,68; H_5, 6,35; H_6, 6,58; H_8, 7,82.

Nous avons tenté la N-oxydation de la pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine. L'action de l'acide perphtalique conduit à l'oxo-4 dihydro-3.4 pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine **10**. Ce composé est également obtenu par condensation du formamide sur l'acide amino-3 isonicotinique (4).

10 : Analyse : calculé %, C 57,14; H 3,43; N 28,56; trouvé %, C 57,1; H 3,37; N 28,1.
10 : Spectre infrarouge (KBr) : ν (NH), 3 380 cm^{-1}; ν (C=O), 1 740 cm^{-1}.
10 : Spectre de RMN (DMSO, δ 10^6/DMSO) : H_2, 5,7; H_5, 5,45; H_6, 6,16; H_8, 6,55.

En conclusion, l'attaque des réactifs nucléophiles (organométalliques et carbanion de l'acétophénone) se fait uniquement sur la liaison 3.4 du cycle pyrimidinique; l'azote pyridinique est plus réactif que les azotes pyrimidiniques vis-à-vis de l'iodure de méthyle.

*c**

La réaction de l'hétérocycle avec l'acide perphtalique n'a pas conduit au N-oxyde attendu mais à son dérivé de transposition, l'oxo-4 dihydro-3.4 pyrido-[3.4-*d*] pyrimidine.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) W. ARMAREGO, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 4094.
(2) T. HIGASHINO et E. HAYASHI, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 12, 1964, p. 1111.
(3) T. HIGASHINO et E. HAYASHI, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 18, 1970, p. 1457.
(4) S. GABRIEL et J. COLLMAN, *Chem. Ber.*, 35, 1902, p. 2831.

Laboratoire de Chimie organique,
Institut National Supérieur de Chimie industrielle
de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude, par spectroscopie infrarouge, des vibrations de valence* ν (O—H) *de quelques monoalcools et diols en solution dans des mélanges* DMSO/CCl_4. Note (*) de M. **Michel Fialeyre**, Mme **Françoise Lafuma** et M. **Claude Quivoron**, présentée par M. Georges Champetier.

Il est décrit l'évolution des bandes de vibration de valence ν (O—H) de quelques monoalcools et diols dissous dans des mélanges DMSO/CCl_4, riches en tétrachlorure de carbone. Les bandes de vibration caractéristiques des conformations chelatées des cyclohexanediols-1.2 *cis* et *trans* et de l'hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne persistent pour des proportions de 25 % en volume de DMSO.

1. INTRODUCTION. — La caractérisation, par spectroscopie infrarouge, des interactions hydrogène présentes dans les mono-, oligo et polysaccharides est généralement étudiée à l'état solide, notamment à très basses températures ([1]) et en solution dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) [([2]) ([3])].

Par ailleurs, l'étude spectroscopique des chelations pouvant survenir dans les séquences polyglucosidiques, peut être menée à partir de molécules modèles simples ([4]) dissoutes dans le tétrachlorure de carbone (CCl_4). Les résultats obtenus dans un tel solvant inerte sont très précis mais cependant très difficiles à exploiter dans le cadre des études effectuées dans le DMSO.

Dans le but de pouvoir relier les travaux précédents, nous avons été amenés à entreprendre une étude spectroscopique des vibrations O—H dans des mélanges DMSO/CCl_4,

TABLEAU

% en vol. de DMSO	0	0,02	0,2	0,5	2	5	10	25
	Fréquences ν (O—H) en cm^{-1}							
(I).....	3 624	3 624	3 624	3 624	3 624	3 624	3 624 (*)	3 624 (*)
	–	3 438 (*)	3 436	3 436	3 430	3 422	3 416	3 410 env.
(II)....	3 632	3 632	3 632	3 632	3 632 (*)	3 632 (**)	–	–
	3 599	3 599	3 599	3 598	3 588	3 582 (*)	3 580 (**)	3 570 (**)
	–	3 440 (*)	3 430	3 420	3 410	3 410	3 410	3 400
(III)....	3 628	3 628	3 628	3 628	3 628 (*)	3 628 (**)	–	–
	3 590	3 590	3 589	3 586	3 570	3 564 (*)	3 556 (**)	3 554 (**)
	–	3 436 (*)	3 418	3 414	3 408	3 404	3 398	3 395 env.
(IV)....	3 642 (*)	3 642 (*)	3 642 (*)	3 642 (**)	3 642 (**)	–	–	–
	3 601	3 601	3 601	3 600	3 600	3 600	3 598	3 590 (*)
	–	3 438 (*)	3 434 (*)	3 430	3 420	3 408	3 400	3 400 env.
(V).....	3 647	3 647	3 647	3 647	3 646	3 646	3 646	3 643
	–	–	3 442 (*)	3 442 (*)	3 430	3 400	3 400	3 400 env.

(*) Bande de faible intensité.

(**) Épaulement.

riches en tétrachlorure de carbone. Nous avons, en effet, constaté que bon nombre de mono- et de disaccharides sont solubles dans de tels mélanges comportant entre 10 et 25 % en volume de DMSO. Nous présentons, dans cette Note, une étude préliminaire portant sur quelques monoalcools et diols.

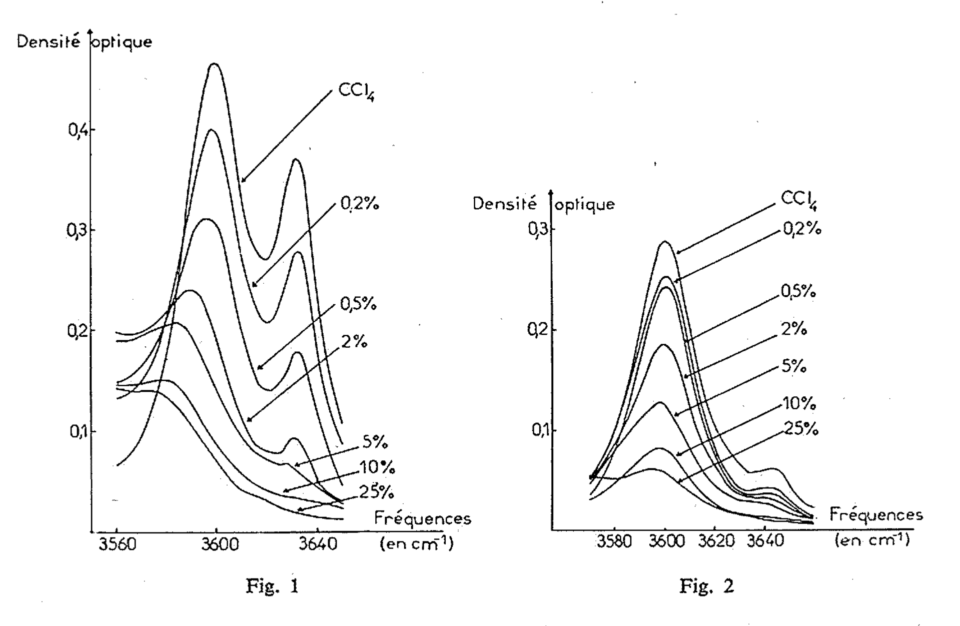


Fig. 1. — Évolution des bandes de vibration de valence OH, dans la région 3 650-3 550 cm^{-1}, du cyclohexanediol-1.2 *trans* dissous dans des mélanges DMSO/CCl_4, en fonction du pourcentage en volume de DMSO (concentration en diol : $5{,}19.10^{-1}$ $mole.l^{-1}$).

Fig. 2. — Évolution des bandes de vibration de valence OH, dans la région 3 650-3 550 cm^{-1}, de l'hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne dissous dans des mélanges DMSO/CCl_4, en fonction du pourcentage en volume de DMSO (concentration en alcool : $4{,}98.10^{-3}$ à $5{,}22.10^{-3}$ $mole.l^{-1}$).

2. Résultats expérimentaux et discussion. — Nous avons examiné les spectres infrarouges, dans la région des vibrations de valence $\nu(O-H)$, des composés :

- cyclohexanol (I);
- cyclohexanediol-1.2 *trans* (II);
- cyclohexanediol-1.2 *cis* (III);
- hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne (IV)

en solution diluée (5.10^{-3} à 6.10^{-3} $mole.l^{-1}$) dans des mélanges DMSO/CCl_4 comportant entre 0 et 25 % en volume de DMSO. Nous y avons adjoint le di-tertio-butyl-2.6 phénol (V) qui présente un caractère donneur de proton moins prononcé que celui du cyclohexanol. Les mesures ont été effectuées, sur un appareil « Perkin-Elmer » type 225, avec des cellules en quartz « infrasil » de 10 mm d'épaisseur, en compensant par les mélanges de solvants correspondants. Les résultats obtenus dans la gamme 3 650-3 400 cm^{-1} sont rassemblés dans le tableau. Nous avons reproduit sur les figures 1 et 2 les spectres enregistrés dans le cas des composés (II) et (IV).

On constate, d'une façon classique, que l'adjonction progressive de DMSO dans le mélange de solvants s'accompagne de l'apparition d'une bande large correspondant, pour chaque alcool étudié, aux valeurs les plus faibles des fréquences ν (O–H). Cette bande vers 3 400-3 445 cm^{-1}, non représentée sur les figures 1 et 2, est attribuée à la formation de liaisons hydrogène de type –O–H...DMSO [(2), (5)].

Nous avons plus particulièrement porté notre attention sur l'évolution des bandes de vibration de valence O–H libre et sur celle des bandes de vibration de valence des O–H engagés dans des liaisons hydrogène intramoléculaires : (II) : 3 599 cm^{-1}; (III) 3 590 cm^{-1} et (IV) : 3 601 cm^{-1} dans CCl_4 pur. L'examen des spectres infrarouges montre que ces bandes (O–H) persistent pour des proportions relativement importantes en DMSO. La bande de vibration ν (O–H) du cyclohexanol peut être décelée jusqu'à des mélanges comportant 5 % de DMSO; celle du di-tertio-butyl-2.6 phénol, moins accepteur de proton, pour plus de 25 % de DMSO. Les bandes de vibration ν (O–H) caractéristiques des conformations chélatées des composés (II), (III) et (IV) persistent pour des proportions en volume de 25 % en DMSO (voir *fig.* 1 et 2). Le déplacement du maximum de ces bandes, observé pour (II) et (III), est dû à un recouvrement partiel avec la bande d'association avec le DMSO.

Il semble donc *a priori* possible de caractériser les bandes de vibration ν (O–H) des mono-, oligo- et polysaccharides solubles dans de tels mélanges, tout au moins dans l'intervalle de fréquences 3 650-3 550 cm^{-1}. Une étude de ce type est en cours pour les molécules modèles (4) et pour les mono- et disaccharides.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) R. G. Zhbankov, *J. Polymer Sci.*, Part C, 16, 1969, p. 4629; J. E. Katon, J. T. Miller et F. F. Bentley, *Carbohyd. Res.*, 10, 1969, p. 505; A. J. Michell, *Aust. J. Chem.*, 21, 1968, p. 1257 et 23, 1970, p. 833.

(2) B. Casu, M. Reggiani, G. G. Gallo et A. Vigevani, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 3061.

(3) K. K. Ghosh et R. D. Gilbert, *Textile Res. J.*, 41 (4), 1971, p. 326.

(4) C. Quivoron et J. Néel, *J. Chim. Phys.*, 9, 1966, p. 1199, 1210 et 1223; C. Quivoron, J. Néel et G. Champetier, *Cellulose Chem. Technol.*, 1, 1967, p. 3; C. Quivoron, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 781; F. Lafuma, R. Audebert et C. Quivoron, *Ibid.*, 276, série C, 1973, p. 319.

(5) C. P. Rader, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (8), 1966, p. 1713.

Laboratoire de Physicochimie macromoléculaire
de l'Université de Paris VI,
École Supérieure de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin,*
75005 *Paris.*

PHYSICOCHIMIE. — *Analyse des vibrations normales du béryl basée sur les modes limites correspondants.* Note (*) de M. **Pierre Boillet**, présentée par M. René Lucas.

On étudie les modes normaux fondamentaux du béryl à l'aide d'un motif atomique légèrement différent de la maille élémentaire du cristal et que l'on suppose décomposé en sous-systèmes de modes normaux connus. La correspondance ainsi établie entre un mode de ce système et un mode fondamental du réseau permet de faire une présentation assez organisée de l'ensemble de ces derniers.

Le béryl est un aluminosilicate de formule brute $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. Sa structure, ses spectres infrarouge et Raman ont déjà été étudiés par divers auteurs [(1) à (4)]. Son groupe spatial est D_{6h}^2. On peut se représenter le réseau comme formé de tubes cylindriques parallèles dont les axes percent tout plan qui leur est perpendiculaire aux sommets d'un réseau à mailles triangulaires équilatérales. Ces tubes sont formés par un empilement

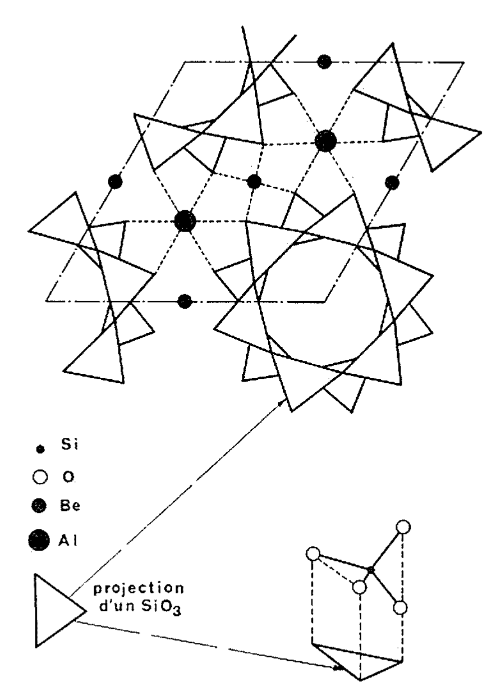


Fig. 1. — Plan schématique de la maille du béryl.

d'anneaux Si_6O_{18}. Deux anneaux consécutifs sont tournés de $\pi/6$ l'un par rapport à l'autre. Les liaisons entre les anneaux consécutifs d'un même tube et celles entre les tubes voisins s'effectuent par les atomes Be et Al (*fig.* 1 et 2). Chaque atome Al est l'homologue de ceux qu'on peut déduire de lui par rotations de $\pm (2\pi/3)$ autour de l'axe d'un quelconque des tubes. Chaque atome Be est l'homologue de son symétrique par rapport à un tel axe.

Pour en discuter les modes normaux principaux il est commode d'utiliser un ensemble d'atomes E un peu différent d'une maille élémentaire. Cet ensemble comporte deux anneaux

Si_6O_{18} consécutifs d'un même tube. Ces deux anneaux que nous désignons par A et A' ne sont donc pas superposables par translation pure. A ces deux anneaux, nous adjoignons les atomes Al et Be qui les relient et qui dessinent respectivement deux hexagones α et β ainsi que les atomes Al et Be séparés par A (ou A') de ceux constituant α et β, et formant eux-mêmes deux hexagones α' et β'.

Cet ensemble comporte plus d'atomes que la maille élémentaire, à cause de l'existence d'atomes homologues dans les ensembles α, β, α', β'. Il reflète mieux les propriétés de symétrie du réseau que toute autre structure construite à l'aide des seuls atomes d'une maille.

TABLEAU

Espèces de symétrie des modes du Béryl	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}	E_{1g}	E_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	B_{1u}	B_{2u}	E_{1u}	E_{2u}	N° ligne du tableau
nombre de modes m(A) ou m(A') d'un anneau A	4	3	2	3	5	7	1	4	4	3	7	5	1
Association (mA)↑(mA')↑	4	3	2	3	5	7	1	4	4	3	7	5	2
" " (mA)↑(mA')↓	3	4	3	2	5	7	4	1	3	4	7	5	3
Nombre de modes mα ou mα'				1		1		1			1		4
" " (mα)↑(mα')↑				1		1		1			1		5
" " (mα)↑(mα')↓		1			1					1		1	6
Nombre de modes mβ ou mβ'								1	1	1	2	1	7
" " (mβ)↑(mβ')↑								1	1	1	2	1	8
" " (mβ)↑(mβ')↓		1	1	1	2	1							9
Totaux	7	9	6	7	13	16	5	7 dont Tz	8	9	17 dont TxTy	12	10

Il se décompose en sous-ensembles dont les modes normaux sont connus.

Les 171 modes normaux principaux du béryl se classent en :

$$7\,A_{1g}+8\,A_{2g}+6\,B_{1g}+7\,B_{2g}+12\,E_{1g}+16\,E_{2g}+5\,A_{1u}+7\,A_{2u}+8\,B_{1u}+9\,B_{2u}+17\,E_{1u}+12\,E_{2u}.$$

Seuls sont actifs en infrarouge les modes A_{2u}, polarisés parallèlement à l'axe sénaire, et E_{1u}, perpendiculaires à cet axe. Les vibrations A_{1g} E_{1g} E_{2g} sont actives en Raman. Ces modes sont ceux d'une maille élémentaire considérée comme une pseudomolécule dont l'énergie potentielle comporterait l'énergie de liaison de cette maille aux mailles voisines.

A la différence près de trois rotations sans signification pour le cristal et avec cette même précaution ces modes sont aussi ceux des modes de E dans lesquels les atomes Al homologues entre eux ainsi que les atomes Be ont des déplacements équipollents.

Tout ceci incite à établir une liaison logique entre les modes de E et ceux des systèmes qui le composent et à se servir de cette liaison pour en tirer une présentation schématique des 171 modes principaux du béryl.

Les modes des anneaux Si_6O_{18} ont été étudiés par divers auteurs [(6), (8)]. De groupe D_{6h} ils se classent conformément à la ligne I du tableau T. Les modes des systèmes α, α', β, β', satisfaisant à la restriction d'équipollence des déplacements des atomes homologues peuvent

être classés dans le même système D_{6h} dont ils admettent les éléments de symétrie, des manières indiquées aux lignes 4 et 7 du tableau.

La liaison logique cherchée s'obtient en considérant un système d'atomes E′ identique à E dans la configuration d'énergie potentielle minimale mais dont les constantes des forces des liaisons AlO et BeO sont très faibles. Dans un mode normal de ce système, chaque partiel le composant est lui-même dans un mode normal ou est fixe.

Nous pourrons donc, dans les modes de ce système, considérer les catégories :

(1) Modes où A et A′ sont en mouvement, les autres partiels fixes.

(2) Modes où les atomes Al sont en mouvement, alors que ceux des anneaux A et A′ ainsi que les atomes Be sont fixes.

(3) Modes où seuls sont mobiles les atomes Be.

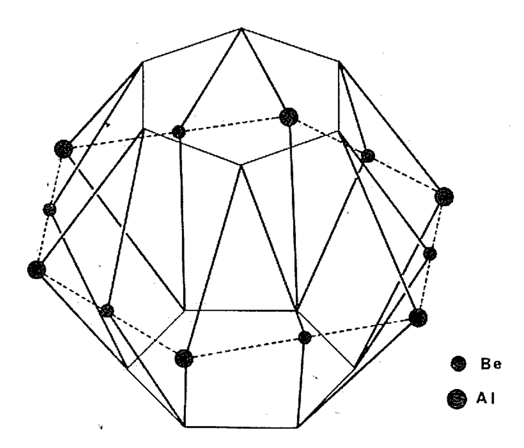


Fig. 2. — Liaisons des atomes Be et Al.

Ce sont ces modes que nous appelons modes limites du réseau, pour la décomposition en partiels considérée. Le tableau T indique l'espèce de symétrie à laquelle se rattache chacun d'eux dans les lignes 2, 3, 5, 6, 8 et 9.

Pour illustrer la manière de faire ce tableau et de le lire prenons l'exemple d'un mode limite de la catégorie (1) dans lequel l'anneau A est dans un mode A_{1g}. L'anneau A′ devra lui-même vibrer dans le même mode et les mouvements de tous les atomes s'inversant simultanément dans un mode simple, les mouvements des atomes de A′ pourront se déduire de ceux des atomes de A par le même déplacement qui permet de passer de la position de repos de A à la position de A′, suivi ou non d'une inversion de phase. Si nous symbolisons par *m* A le mode dans lequel se trouve A et *m* A′ celui de A′, l'union des mouvements de A et A′ peut être trouvée dans l'un des deux états :

mA $\uparrow$, m A′ $\uparrow$: sans changement de phase;

mA $\uparrow$, m A′ $\downarrow$: avec changement de phase.

L'observation des caractères de symétrie de chacun de ces mouvements par rapport aux axes binaires normaux à l'axe principal montre que le premier est de type A_{1g} et la flèche verticale qui dans la première colonne relie les cases des lignes 1 et 2 rappelle ce résultat en y ajoutant le nombre (4) de modes limites de cette structure.

Les mouvements avec A et A′ en opposition de phase sont A_{2g} et la flèche allant de la case initiale à celle de la deuxième colonne, ligne 3 indique ce fait et on trouve naturellement encore quatre modes de ce type.

Les autres cas se discutent de manière analogue en choisissant convenablement les caractères de symétrie servant d'argument à la discussion.

Comme à chaque mode limite correspond l'oscillation d'une des variables normales du partiel qui est mobile dans ce mode limite et comme d'autre part l'ensemble de ces variables normales de partiels est un système de coordonnées du système global, chaque mode normal de ce dernier peut être défini par les variations qu'ont ces coordonnées dans ce mode. Ne participent d'ailleurs à cette représentation du mode que les coordonnées normales de partiels qui sont de même symétrie que le mode représenté. Ainsi, dans la représentation d'un mode A_{1g} du réseau, n'interviennent au plus que les coordonnées associées aux sept modes A_{1g} mentionnés dans la colonne 1 du tableau (9).

En conclusion, désignant un mode limite par μ_i (S) où S est son espèce de symétrie et i un numéro de classement des modes de cette espèce, tout mode du béryl peut se représenter par une expression telle que

$$M_j(S) = \sum_i c_i^j \mu_i(S).$$

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) W. L. Bragg et West, *Proc. Roy. Soc. London*, 3 A, 1926, p. 59.

(2) Cl. Schaefer, F. Matossi et R. Wirtz, *Z. Physik*, 89, 1934, p. 210.

(3) F. Gervais, B. Piriou et F. Cabannes, *Phys. St. Sol.*, 51, 1972, p. 51.

(4) C. Deloupy, *Thèse*, Montpellier, 1961.

(5) R. Vierne et R. Brunel, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 92, n° 5, 1969, p. 409.

(6) B. I. Stepanov et A. M. Prima, *Optics and Spect.*, 4, 1958, p. 734-749.

(7) A. N. Lazarev, *Optics and Spect.*, 12, 1961, p. 28.

(8) P. Boillet, *Comptes rendus*, 270, série B, 1970, p. 506.

(9) *N. B.* : Dans le tableau les modes R_x R_y (E_{1g}) et R_z (A_{2g}) n'ont pas été défalqués. Ils ne doivent pas entrer dans la composition d'un mode principal du cristal.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
U. E. R. de Physique fondamentale,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Oxydation électrochimique du tétraphényl*-2.3.4.5 *thiophène dans le nitrométhane*. Note (*) de MM. **Michel Libert** et **Claude Caullet**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'étude de l'oxydation électrochimique du tétraphényl-2.3.4.5 thiophène dans le nitrométhane a permis de mettre en évidence la formation d'un radical cation relativement stable et d'isoler le paranitrophényl)-2 triphényl-3.4.5 thiophène.

Les résultats de l'oxydation électrochimique du tétraphényl-2.3.4.5 furanne [1] s'étant avérés assez différents de ceux observés pour le tétraphényl-2.3.4.5 pyrrole [[2], [3]], il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement du dérivé thiophénique correspondant, le tétraphényl-2.3.4.5 thiophène (TPT), que nous avons préparé selon [4].

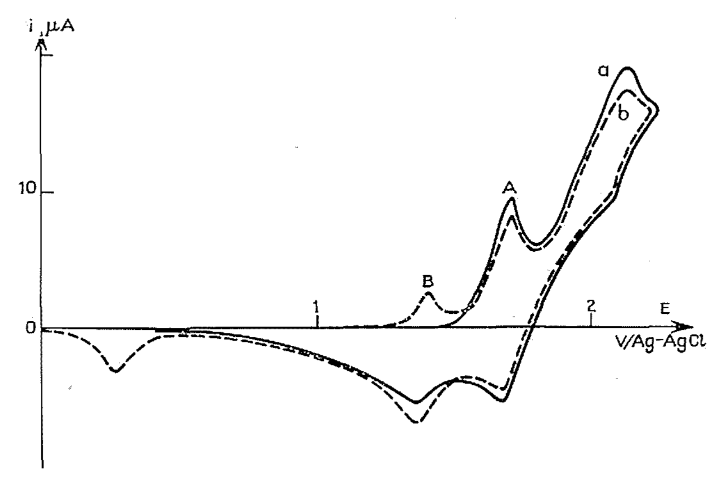


Fig. 1. — Enregistrement de voltammétrie cyclique sur une solution 2.10^{-3} de TPT ($v = 10^{-3}$ V/m)m. (*a*) Premier balayage ; (*b*) Troisième balayage.

1. Étude voltampérométrique. — TPT présente, sur microélectrode de platine tournante, deux vagues d'oxydation. La première ($E_{1/2} = 1{,}65$ V/Ag.Ag Cl) à une hauteur proportionnelle à la concentration en TPT : il lui correspond une transformée logarithmique de pente 60 mV par unité de logarithme. La seconde, mal définie, apparaît à un potentiel élevé ($E_{1/2} \simeq 2{,}05$ V/Ag.Ag Cl). Ces vagues sont insensibles à l'action de $HClO_4$ et des bases insolubles. L'addition d'un équivalent de pyridine n'entraîne qu'une faible augmentation de la hauteur de la première vague.

La voltammétrie cyclique confirme que le premier transfert est rapide (pic cathodique égal au pic anodique et $\Delta E_p = 60$ mV). Mais si le balayage est étendu à la seconde vague on constate qu'il se forme, après quelques cycles, au moins une espèce oxydable plus facilement que TPT (*fig*. 1, pic B).

2. Oxydation a potentiel contrôlé. — Un spectre de RPE enregistré au cours d'une oxydation sur le palier de la première vague, montre qu'il se forme un radical cation,

$TPT^{\cdot +}$. Ce spectre (*fig.* 2) est formé de 7 raies (couplage de l'élection avec les 6 protons ortho et para des phényles en 2 et 5 avec $a_{\mathrm{H\,ortho}} \sim a_{\mathrm{H\,para}} = 2{,}6$ Gs) dans lesquelles on distingue une structure fine due au couplage avec 4 protons équivalents (les 4 protons en méta : $a_{\mathrm{H\,méta}} \simeq 0{,}5$ Gs). La valeur de g trouvée (2,0024) est plus faible que celle publiée par Schmidt ([5]) (2,0036) qui ne donne aucune constante de couplage.

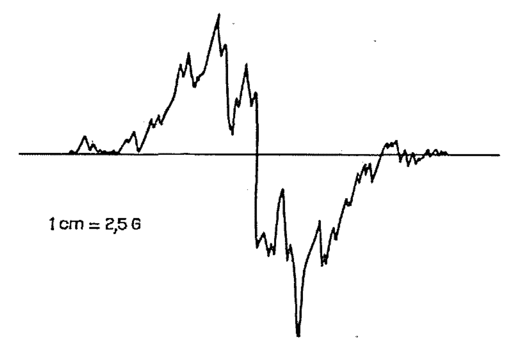


Fig. 2. — Spectre RPE du radical cation de TPT enregistré au cours d'une oxydation à 1,70 V dans $MeNO_2$

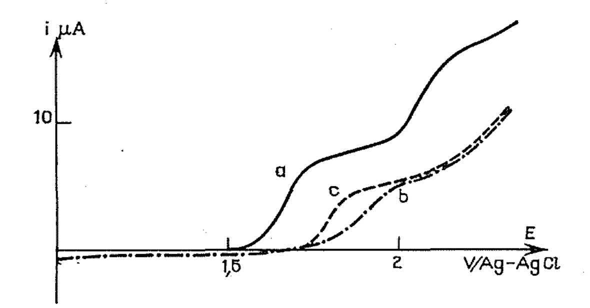


Fig. 3. — Évolution des courbes *i* E au cours d'une oxydation à potentiel contrôlé.
(*a*) solution initiale $1{,}5.10^{-3}$ M en TPT;
(*b*) en fin d'oxydation;
(*c*) après agitation avec Na_2CO_3.

L'évolution des courbes intensité potentiel au cours d'une oxydation sur le palier de la première vague montre que la disparition simultanée des deux vagues d'oxydation s'accompagne de l'apparition de la vague de réduction des protons et d'une nouvelle vague d'oxydation vers 1,9 V. L'agitation avec Na_2CO_3 fait disparaître la vague des protons et déplace la vague d'oxydation à 1,80 V. Cette vague sera attribuée au composé II.

La coulométrie montre que 4 F/Mole de TPT sont consommés pour une oxydation complète. Si l'oxydation est menée en présence de Na_2CO_3 il suffit de 3 F/Mole TPT; la vague due à II est alors plus importante.

C_6H_5 C_6H_5 C_6H_5 C_6H_5 O O

I

C_6H_5 C_6H_5 C_6H_5 S C_6H_4-NO_2

II

3. Oxydations préparatives. — L'oxydation de 500 mg de TPT dans 25 ml de solvant permet d'isoler I (de 20 % en présence Na_2CO_3 à 40 % en milieu neutre) et II (30 % avec Na_2CO_3 10 % en milieu neutre).

4. Interprétation des résultats expérimentaux. — Les deux vagues d'oxydation correspondent respectivement à la formation du radical cation $TPT^{\cdot +}$ et du dication TPT^{2+}. Au cours d'une oxydation sur le palier de la première vague $TPT^{\cdot +}$ formé se dismute [(2), (3)] :

$$2\,TPT^{\cdot +} \rightleftarrows TPT + TPT^{2+}.$$

TPT^{2+} réagit :

– soit avec l'eau résiduelle pour donner I.

– soit avec un ion NO_2^- pour donner II.

φ φ φ S φ ↔ H S H ; NO_2^- → φ φ φ S +H NO_2 ; $-H^+$ ⇄ $+H^+$ II

La présence d'ions NO_2^- peut surprendre. Néanmoins, nous avons souvent mis leur formation en évidence [(2), (6), (7)]. Cette interprétation paraît d'autant plus vraisemblable que nous avons rencontré, sans pouvoir les identifier, plusieurs produits présentant des protons non aromatiques (infrarouge) qui ne peuvent provenir que du solvant.

Reste que la coulométrie devrait être biélectronique. Il faut admettre la formation, à côté de I et II, de produits oxydables avant TPT (en accord avec la voltammétrie cyclique), par exemple par réaction avec le solvant.

Conclusion. — Pas plus qu'en série furannique nous n'avons pu mettre en évidence de phénomène d'extension de cycle. Nous avons néanmoins pu confirmer la grande réactivité du nitrométhane vis-à-vis des cations formés par oxydation de substances organiques.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

(1) M. Libert et C. Caullet, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(2) M. Libert et C. Caullet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1947.
(3) M. Libert, C. Caullet et Mme S. Longchamp, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2367.
(4) M. G. Voronkov et V. Udre, *Khim. Getevosikp Soedin Akad Nauk Latv. SSSR*, 1, 1965, p. 148.
(5) U. Schmidt, K. Kabitzke, K. Markau et A. Mueller, *Ann. Chim.*, 672, 1964, p. 18.
(6) M. Libert, C. Caullet et J. Huguet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3639.
(7) M. Libert, C. Caullet et G. Barbey, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 536.

Groupe de Recherches de Chimie analytique
de l'I. S. H. N.,
Laboratoire de Chimie analytique
de l'I.N.S.C.I.R.,
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Électrochimie dans le fluorure d'hydrogène liquide. Étude du comportement électrochimique du pérylène et du brome en milieu basique.* Note (*) de MM. **André Thiébault** et **Michel Herlem**, présentée par M. Gaston Charlot.

Nous avons examiné à différentes températures le comportement chimique et électrochimique du pérylène et du brome dans le fluorure d'hydrogène liquide anhydre. Le potentiel normal du couple $Pn^{\cdot +}/Pn^{2+}$ a été déterminé à + 2 et — 25°C par potentiométrie à courant nul.

Nous avons réalisé un appareil permettant, au moyen des techniques électrochimiques classiques, l'étude, à différentes températures, des propriétés chimiques et électrochimiques d'un soluté dans le fluorure d'hydrogène liquide. Cet ensemble qui sera décrit ultérieurement, a été réalisé en polytrifluoromonochloréthylène ainsi qu'en « téflon », matériaux qui résistent bien à l'action corrosive du solvant.

Dans cette Note, nous décrivons les premiers résultats obtenus en milieu basique (NaF 10^{-1} M). Ils concernent la détermination du domaine d'électroactivité à une électrode de platine poli et la mesure du potentiel normal du couple $Pn^{\cdot +}/Pn^{2+}$, à différentes températures, ainsi que l'étude du comportement électrochimique du brome.

Le solvant est distillé dans la cellule d'électrolyse contenant NaF 0,1 M; il est éventuellement purifié de l'eau qu'il contient ($E_{1/2}$ anodique = + 1,4 V) par électrolyse à potentiel contrôlé sur anode de platine. L'oxygène qui résulte de cette opération ($E_{1/2}$ cathodique = +0,6 V) est entraîné par un courant d'argon sec. Les potentiels sont mesurés par rapport au couple Cu (*s*)/CuF_2 (*s*)-NaF 0,1 M, système qui a déjà été décrit et utilisé comme référence de potentiel dans ce milieu [(1), (2), (3)].

En milieu basique et sur électrode à disque de platine poli, les courants résiduels sont faibles (5 μA/mm²/V), les limitations du domaine d'électroactivité sont dues à l'oxydation de l'ion fluorure et à la réduction du proton de la molécule de solvant. Les potentiels correspondants sont donnés pour une densité de courant de 100 μA/mm² dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU

Température (°C)	Limite cathodique $2\,HF + 2\,e \rightarrow H_2 + 2\,F^-$ (V)	Limite anodique $2\,F^- - 2\,e \rightarrow F_2\,(g)$ (V)	ΔE (V)
+18,5	—0,33	+2,5	2,83
0	—0,37	+2,7	3,07
—25	—0,36	+3,05	3,41
—40	—0,37	+3,32	3,69

ΔE représente le domaine pratique de potentiel à l'intérieur duquel on peut déceler l'électroactivité d'une substance. Les valeurs obtenues sont compatibles avec celles déduites des mesures ou du calcul de la force électromotrice de la pile $H_2/HF\text{-}F^-/F_2$ [(4), (5), (6)]. Certains hydrocarbures aromatiques polynucléaires condensés sont oxydables de façon réversible. Les systèmes oxydoréducteurs qui en résultent constituent des références de potentiel permettant la comparaison des solvants entre eux. Nous avons étudié l'un d'eux : le pérylène, Pn. Ce composé se dissout lentement dans le fluorure d'hydrogène liquide pour donner des solutions colorées dans lesquelles le cation radical $Pn^{\cdot +}$ a été identifié par son spectre RPE. Cette espèce provient de l'oxydation chimique du pérylène par le solvant.

Les courbes voltampérométriques indiquent la présence de deux vagues anodiques $E_{1/2} = +0,46$ V et $E_{1/2} = +0,82$ V. La première correspond à l'oxydation du cation radical $Pn^{\cdot +}$ selon la réaction $Pn^{\cdot +} - e \rightleftarrows Pn^{2+}$, la seconde à l'oxydation selon un processus irréversible du pérylène protoné PnH^{+}, composé dont l'existence a déjà été signalée ([7]). La valeur du potentiel normal du couple $Pn^{\cdot +}/Pn^{2+}$ a été déterminée à +2°C ($E_0 = +0,47$ V) et à − 25°C ($E_0 = +0,46$ V) par potentiométrie à courant nul. L'électrode de référence étant maintenue à la température de la solution, l'abaissement de température ne modifie pas de façon significative la différence entre les potentiels normaux des systèmes Cu $(s)/CuF_{2\,(s)}$ et $Pn^{\cdot +}/Pn^{2+}$.

Le potentiel normal du couple $Pn^{\cdot +}/Pn^{2+}$ étant pris comme référence, la position respective des barrières anodiques sur platine poli dans les milieux HF-NaF 10^{-1} M et $HFSO_3$-$NaFSO_3$ 10^{-1} M indique que ces deux milieux offrent des possibilités analogues pour la préparation et l'étude d'espèces très oxydées non complexées par les ions oxyde. Afin de comparer au mieux ces possibilités, nous avons entrepris dans HF liquide l'étude du comportement chimique et électrochimique du brome dont les propriétés sont connues dans $HFSO_3$ ([8]).

En milieu basique, dans HF liquide, le brome peut prendre les degrés d'oxydation − I (HBr), O (Br_2) et +III (BrF_4^-). Les solutions de brome de couleur rouge orangé ainsi que celles de bromure d'hydrogène possèdent une très forte tension de vapeur à 0°C. A − 25°C par contre, elles peuvent être conservées et étudiées plus facilement. Le nombre d'électrons intervenant au cours des différentes réactions électrochimiques mises en jeu est déterminé par coulométrie à potentiel contrôlé sur anode et cathode de platine. L'oxydation électrochimique de HBr ($E_{1/2} = +0,52$ V $\pm$ 0,05 V $|$ HBr $| = 5.10^{-3}$ M) conduit d'abord à la formation de Br_2 selon $2\ HBr - 2\,e + 2\ F^- \rightarrow Br_2 + 2\ HF$. Br_2 peut à son tour être oxydé ($E_{1/2} = +195$ V $\pm$ 0,05 V $|\,Br_2\,| = 2,5.10^{-3}$ M) en Br (+III) selon $Br_2 - 6\,e + 8\ F^- \rightarrow 2\ BrF_4^-$.

La réduction de l'espèce BrF_4^- (qui en fait correspond à BrF_3 complexé par F^-) conduit successivement à la formation de Br_2 ($E_{1/2} = +1,35$ V $\pm$ 0,05 V) et de HBr ($E_{1/2} = +0,17$ V $\pm$ 0,05 V). A − 25°C les systèmes oxydoréducteurs Br (− I)/Br (O) et Br (O)/Br (+III) sont lents. Nous n'avons pas mis en évidence sur les courbes voltampérométriques la formation du fluorure de brome Br (+I).

Ce travail est actuellement poursuivi dans les milieux acides HF-SbF_5.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

(1) B. Burrows et R. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1968, p. 248.
(2) J. P. Masson et J. Devynck, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1508.
(3) D. Martin et J. Clément, *Rev. Chim. min.* (à paraître).
(4) H. Fredenhagen et O. Th. Krefft, *Z. Elektrochem.*, 35, 1929, p. 670.
(5) N. Hackerman, E. S. Snavely et L. D. Fiel, *Electrochim. Acta*, 12, 1967, p. 535.
(6) J. Mougin et J. Royon, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 819.
(7) E. L. Mackor, A. Hofstra et Van der Waals, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 66.
(8) G. Adhami et M. Herlem, *J. Electroanal. Chem.*, 26, 1970, p. 363.

Laboratoire de Chimie analytique générale,
associé au C. N. R. S.,
E. S. P. C. I.,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Étude de la diffusion de l'hydrogène cathodique dans le fer ARMCO sur l'intervalle de température* 0-300°C. Note (*) de MM. **Vitali Safonov** (1), **Jacques Chêne, Jacques Galland, Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

L'utilisation d'un bain de sels fondus nous a permis d'appliquer à du fer ARMCO la méthode de chargement électrolytique en hydrogène sur l'intervalle 0-300°C. L'évolution en fonction de la température du coefficient de diffusion apparent et de la vitesse de perméation met en évidence un phénomène de piégeage de l'hydrogène par les imperfections du métal pour une température inférieure à 80°C environ. Ce phénomène est lui-même masqué en partie aux basses températures, à partir de 30°C, en raison de l'adsorption de l'hydrogène à la surface du métal.

Les nombreux résultats connus à ce jour concernant les coefficients caractéristiques de la diffusion de l'hydrogène dans le fer sont souvent sinon contradictoires du moins disparates. Bon nombre de ceux-ci laissent apparaître deux domaines de température pour lesquels le processus de diffusion est différent. La température de transition a rarement été définie expérimentalement car elle se situe dans un domaine qui constitue une limite entre les possibilités des deux méthodes expérimentales de chargement habituellement utilisées, à savoir : chargement électrolytique ou chargement par voie gazeuse. Dans le but de vérifier l'existence d'un tel point nous nous sommes efforcés de couvrir un intervalle étendu de température (0-300°C) tout en n'utilisant qu'une seule méthode de chargement par voie électrolytique.

La détermination des coefficients caractéristiques de la diffusion est effectuée par désorption sous vide à partir de la méthode du temps différé (« time-lag » method) appliquée à des tubes cylindriques de fer ARMCO [(2), (3), (4)], dont la composition chimique, donnée en parties par million est la suivante :

C........	200	Si.......	150	S........	120	P........	260
Mn......	800	Cu......	450	N_2......	35	O_2......	758

La surface utile des tubes est de 50 cm^2, l'épaisseur de la paroi étant de 2 mm et le rayon intérieur de 16 mm.

Le métal après recuit sous vide à 930°C pendant 1 h est soumis à un chargement électrolytique dans une cellule calorifugée à double paroi. Afin d'être en mesure de couvrir tout l'intervalle de température avec un processus électrolytique, nous avons utilisé deux types d'électrolyte :

— sur l'intervalle 0-100°C une solution aqueuse normale d'acide chlorhydrique contenant de l'hydrazine comme dépolarisant anodique;

— sur l'intervalle 120-300°C un bain de sels fondus acides constitué par un mélange eutectique $NaHSO_4$ 53,5 %, $KHSO_4$ 46,5 % proposé et mis au point dans les laboratoires de l'École Centrale.

Le chargement cathodique proprement dit se fait sur la surface latérale externe du tube avec une densité de courant constante égale à 3,5 mA.cm^{-2} assurant une concentration superficielle C_0 en hydrogène. L'hydrogène qui diffuse à travers le tube est collecté dans une enceinte de mesure à l'aide d'une pompe à vapeur de mercure qui assure un vide de 10^{-5} Torr au contact de la paroi interne. La courbe de désorption donnant l'augmentation de la pression de l'hydrogène dans l'enceinte de mesure en fonction du temps d'élec-

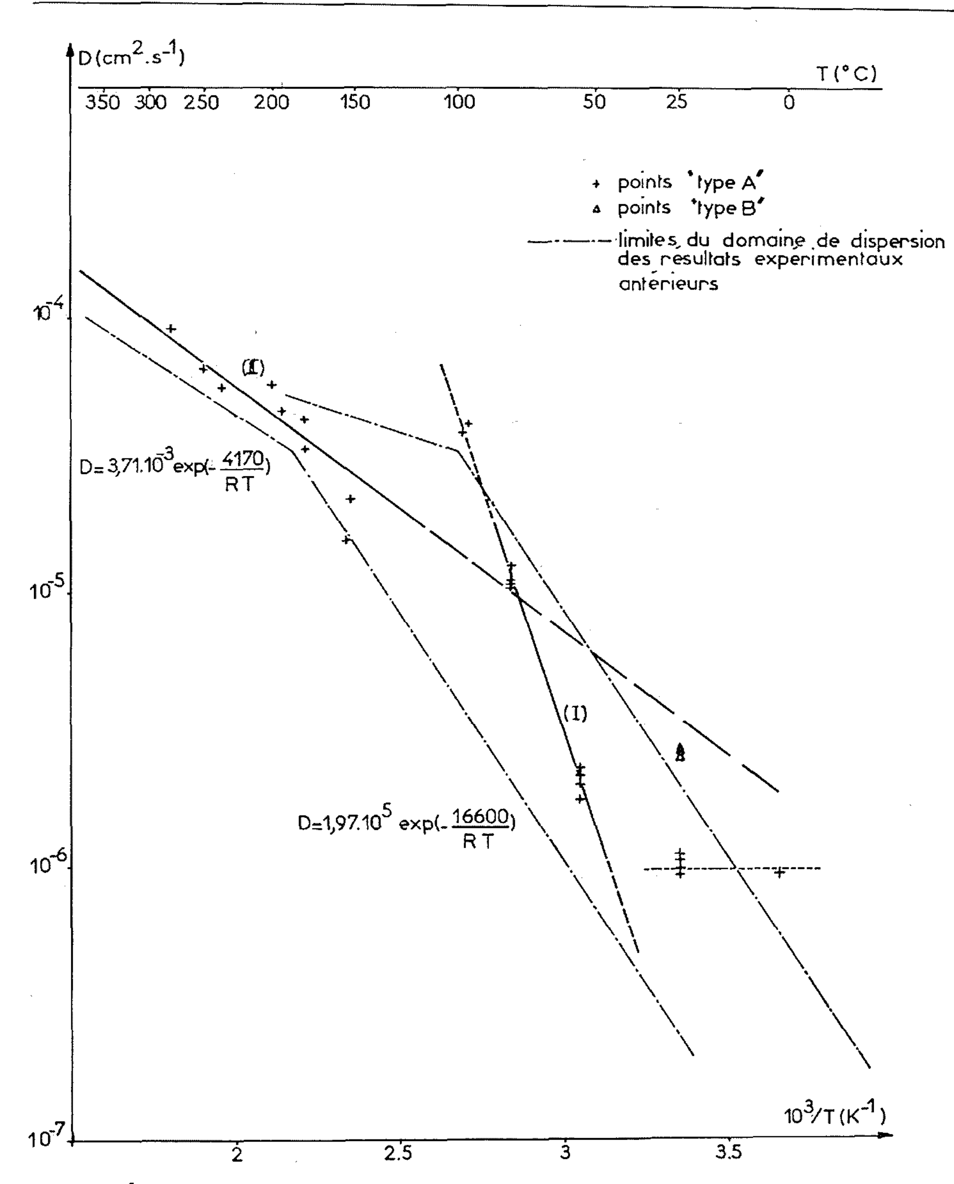


Fig. 1. — Évolution en fonction de la température du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène dans le fer ARMCO.

trolyse permet de calculer, à la température considérée, la vitesse de perméation P, le coefficient de diffusion D et la concentration superficielle en hydrogène C_0 [4].

Dans le but d'étudier l'influence des phénomènes de piégeage par les imperfections du métal, les essais ont été effectués soit, cas général, sur une éprouvette neuve sans chargement préalable, soit sur une éprouvette ayant déjà subi au moins un chargement. Les coefficients de diffusion ainsi mesurés sont donc généralement des coefficients appa-

rents représentatifs de deux phénomènes : diffusion interstitielle dans les parties parfaites du réseau et diffusion plus complexe en interaction avec les défauts.

L'ensemble des résultats donnant l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température est représenté sur la figure 1 (coordonnées Log D, 1/T). Cette courbe est composée de trois domaines dont deux peuvent être définis par des segments de droite distincts avec un point de transition situé à 80°C environ. Les équations de ces deux droites, obtenues par la méthode des moindres carrés, nous permettent d'écrire deux expressions différentes de D selon l'intervalle de température :

Droite (I) :

$$D_{25\text{-}80^\circ} = D_{0_1} \exp \frac{-Q_1}{RT} = 1{,}97.10^5 \exp\left[\frac{-16\,600}{RT}\right] \quad (\mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1});$$

Droite (II) :

$$D_{80\text{-}300^\circ} = D_{0_2} \exp \frac{-Q_2}{RT} = 3{,}71.10^{-3} \exp\left[\frac{-4\,170}{RT}\right] \quad (\mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1}).$$

La figure 2 représente la droite d'Arrhénius obtenue pour les valeurs de la vitesse de perméation. Ces valeurs semblent s'aligner, sur tout l'intervalle de température étudié, sur une seule droite d'équation

$$P = P_0 \exp \frac{-Q}{RT} = 2{,}72 \exp\left[\frac{-10\,000}{RT}\right] \quad (\mathrm{cm}^3.\mathrm{cm}^{-2}.\mathrm{s}^{-1}).$$

L'ensemble de ces résultats demande quelques commentaires. La dispersion des valeurs expérimentales est importante en raison des nombreuses incertitudes inhérentes à la méthode expérimentale utilisée. Par ailleurs sur l'intervalle 50-100°C cette dispersion peut être renforcée par une attaque non négligeable de la surface des éprouvettes par l'acide chlorhydrique chaud.

Néanmoins dans chaque domaine de température, ces valeurs s'alignent correctement sur une droite ce qui confirme nos observations métallographiques selon lesquelles, dans nos conditions opératoires, la diffusion de l'hydrogène n'entraîne pas de dommages irréversibles dans le métal. En effet, la formation de fissures ou de soufflures entraîne une influence sur la vitesse de perméation, car ces défauts créés dans le métal peuvent, en régime permanent, jouer le rôle de court-circuit de diffusion.

La mesure du coefficient de diffusion par la méthode du temps différé est sensible au phénomène de piégeage qui retarde le temps de début d'établissement du régime permanent. Par contre la mesure de la vitesse de perméation effectuée après obtention du régime permanent donc après saturation des pièges est insensible à ce phénomène de piégeage [2]. Par suite, l'étude comparée des courbes 1 et 2 confirme l'existence de deux régimes de diffusion différents. Il existe aux faibles températures un phénomène de piégeage de l'hydrogène par les imperfections présentes à l'origine dans le métal. Ces imperfections ne jouent plus leur rôle de piège pour les atomes d'hydrogène animés d'une énergie thermique suffisamment élevée.

Les valeurs numériques obtenues pour les énergies d'activation et les facteurs de fréquence sont en accord avec ces hypothèses. Sur l'intervalle 25-80°C les valeurs de Q_1 et D_{0_1} sont très grandes et incompatibles avec un simple phénomène de diffusion de l'hydrogène, la valeur élevée de Q_1 impliquant quasiment une localisation de l'hydrogène dans des pièges. Par contre sur l'intervalle 80-300°C les valeurs obtenues pour D_{0_2} et Q_2 sont

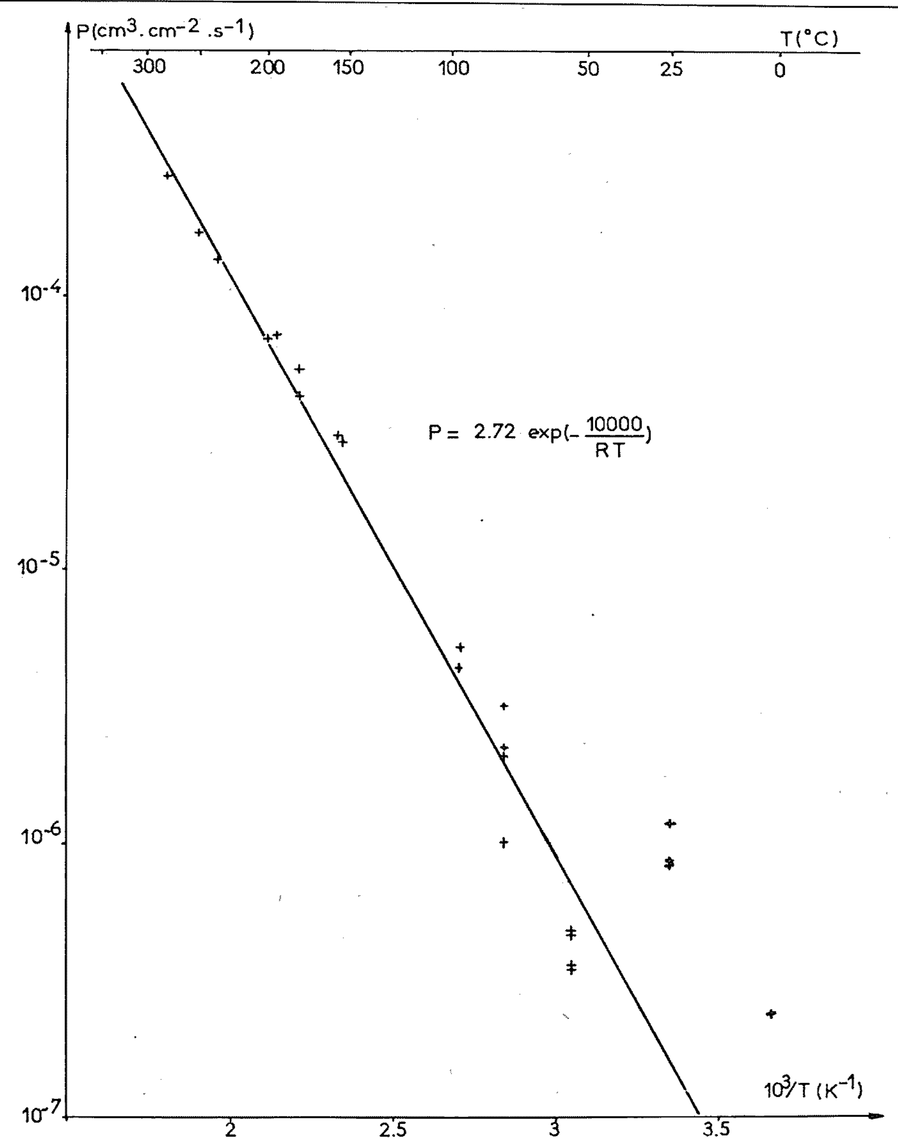


Fig. 2. — Évolution en fonction de la température de la vitesse de perméation de l'hydrogène dans le fer ARMCO.

en bon accord avec un bon nombre de valeurs déjà citées dans la bibliographie. On peut constater également que D_{0_2} et Q_2 ne sont que légèrement supérieurs aux valeurs obtenues par la méthode de chargement en phase gazeuse à des températures plus élevées. La figure 1 montre encore que nos résultats en ce qui concerne D sont en assez bon accord avec ceux qui prévoient un point de transition situé au voisinage de 100°C ([5]).

En ce qui concerne la vitesse de perméation, bien que l'on ne dispose dans la bibliographie que d'un nombre de référence relativement réduit, il apparaît que Q′ est en bon accord avec ces différentes valeurs alors que P_0 est sensiblement plus élevé.

Enfin nous devons noter une importante dispersion et un comportement anormal des deux coefficients étudiés aux températures voisines et inférieures à la température ambiante. Dans ce domaine les valeurs de P et D (points type A) sont nettement plus élevées que ce que laissent prévoir les figures commentées précédemment. Ce phénomène peut s'expliquer en supposant que, à basse température, le phénomène de piégeage déjà cité est partiellement masqué par un important phénomène d'adsorption de l'hydrogène sur la surface du métal. Par suite la présence d'une concentration superficielle anormalement élevée, donc l'existence d'un gradient de concentration très grand, entraîne une saturation plus rapide et plus complète des pièges dans le volume proche de la surface externe.

Il s'ensuit un coefficient de diffusion apparent plus grand ainsi qu'une vitesse de perméation anormalement élevée en accord avec nos résultats expérimentaux présentés à la figure 2.

Des essais effectués sur des éprouvettes ayant subi un chargement préalable permettent d'obtenir pour D des valeurs sensiblement plus élevées (point type B) qui se situent au voisinage du prolongement de la droite (II). Dans ces conditions le ou les chargements préalables ayant pour effet de saturer les pièges, les valeurs obtenues par un nouveau chargement sont proches de la droite représentative d'une diffusion sans piègeage.

En ce qui concerne P la différence n'est pas importante puisque ce coefficient n'est pas sensible au phénomène de piégeage. Les valeurs anormalement élevées ont la même origine que précédemment à savoir l'influence prépondérante du phénomène d'adsorption sur la surface devant le phénomène de diffusion proprement dit.

En conclusion, l'étude du coefficient de diffusion apparent de l'hydrogène est en mesure de nous donner des informations intéressantes sur le phénomène physique désormais classique de piégeage de l'hydrogène par les imperfections du métal. Les hypothèses que nous avons émises en ce qui concerne l'influence d'un phénomène de surface au voisinage de la température ambiante expliquent la grande dispersion rencontrée dans les résultats expérimentaux obtenus dans ce domaine de température.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

(1) Institut de l'Acier et de ses alliages, Moscou.

(2) R. M. Barrer, *Nature*, 1940, p. 1235-1248.

(3) H. Veysseyre, *Influence des conditions électriques sur la diffusion de l'hydrogène dans le fer et les aciers doux* (*Métaux, Corrosion, Industrie*, n°s 493 et 495, 1966).

(4) J. Chêne, J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien, *Influence de la contrainte sur la diffusion de l'hydrogène dans le fer ARMCO* (*Congrès Hydrogène*, 1972).

(5) V. I. Yavoiski, G. V. Gouskov, V. L. Safonov, G. F. Yakovenko et S. G. Nikolaeskaia, *Sbornik Troudov Kafedri Metallurgiistali*, Mucuc, Moscou, 1973.

Institut de Physique des Métaux,
École Centrale des Arts et Manufactures,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'évolution des phosphates amorphes en apatites dans les solides de synthèse et dans les tissus calcifiés.* Note (*) de M. **Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les apatites cristallisées qui se forment au voisinage de la température ordinaire, par voie chimique, et dans les tissus calcifiés, résultent de l'évolution d'une phase initiale amorphe. Cette évolution peut être ralentie ou arrêtée par des ions en solution solide dans le réseau du phosphate, ou par des molécules biologiques. En outre, l'eau joue dans tous les cas un rôle important : le phénomène d'hydrolyse interne des phosphates, récemment mis en évidence, est étroitement lié à cette évolution.

Le Colloque international du C. N. R. S. sur la physicochimie et la cristallographie des apatites d'intérêt biologique, qui s'est tenu à Paris du 10 au 14 septembre 1973, a révélé le rôle important que jouent les phases amorphes dans le processus de formation des apatites au voisinage de la température ordinaire, en milieu chimique ou biologique.

Sur le plan physicochimique, il est bien connu que la précipitation des phosphates de calcium basiques en milieu aqueux conduit toujours, dans une première étape, à une phase amorphe à partir de laquelle l'apatite cristallise. Cette évolution peut faire intervenir suivant Eanes (1), soit un processus de dissolution-précipitation, soit une transformation interne de la phase amorphe : le premier interviendrait en milieu fortement hydraté, la seconde en milieu moins riche en eau. La cristallisation peut se produire sans modification de la composition chimique du phosphate, ou s'accompagner d'un accroissement du rapport Ca/P caractéristique de cette composition traduisant une évolution vers l'hydroxyapatite stœchiométrique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Enfin, il est possible de stabiliser les phosphates amorphes en introduisant, en solution solide, des cations tels que Mg^{2+}, Mn^{2+}, ou des anions tels que $P_2O_7^{4-}$ ou CO_3^{2-} [(2), (3), (4)] : la présence simultanée de plusieurs de ces ions peut même renforcer considérablement leur action stabilisante.

Sur le plan biologique, de nombreux travaux ont permis d'établir la présence de phosphates minéraux amorphes mélangés à l'apatite dans les tissus calcifiés [(5), (6)] : ces phosphates amorphes sont plus abondants dans les tissus humains jeunes que dans les tissus plus âgés (7), et apparaissent par conséquent, là encore, comme les précurseurs des apatites cristallisées. On les rencontre, en outre, très souvent, comme l'a montré, Pautard (8), tant chez les invertébrés que chez les vertébrés. Leur composition chimique, complexe, est très voisine de celle des apatites bien cristallisées qui entrent également dans la constitution de ces tissus (9) : elle fait notamment apparaître, en proportions variables, des ions tels que Mg^{2+}, CO_3^{2-}, $P_2O_7^{4-}$ (10) qui stabilisent comme nous l'avons vu, l'état amorphe. Ces ions semblent d'ailleurs plus abondants dans les tissus riches en phosphate amorphe (dentine, cément) que dans l'émail dentaire où l'apatite est bien cristallisée. Mais d'autres constituants, plus spécifiquement biologiques, participent également à la stabilisation des phosphates amorphes : ainsi, l'acide ribonucléique présent dans les vésicules au sein desquelles les phosphates précipitent, stabilise ces derniers à l'état amorphe comme l'a montré Matthews (11). Il existe en outre des relations mises en évidence par Bonucci (12), entre l'état de cristallisation des phosphates, et la morphologie des substrats organiques qui les supportent et auxquels ils sont étroitement associés : les cristallites d'apatite, en forme d'aiguilles, sont en effet supportés par des matrices organiques fila-

menteuses de morphologie voisine, tandis que les agrégats de phosphates amorphes sont localisés sur des substrats biologiques sans formes bien définies.

L'effet des ions en solution solide dans les phosphates sur la stabilisation de leur état amorphe peut être associé, comme nous l'avons déjà montré, à leur action sur l'hydrolyse interne de ces phosphates [(4), (9)] : cette hydrolyse n'entraîne pas de variation du rapport Ca/P, et permet de rendre compte ainsi des observations biologiques. En outre, le rôle qu'elle fait jouer à l'eau correspond bien aux observations de Eanes (1). Enfin, elle permet de concevoir les relations morphologiques étroites entre phosphates amorphes et cristallisés, rapportées par Eanes (1) et Pautard (8). Il serait intéressant d'établir s'il existe également des relations entre l'hydrolyse interne et les substances biologiques qui stabilisent les phosphates amorphes des tissus calcifiés.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) E. D. Eanes, *C. R. Coll. inter. Physicochimie et Cristallographie des apatites d'intérêt biologique*, Paris, septembre 1973 (à paraître).

(2) R. Z. Legeros, *C. R. Coll. intern. Physicochimie et Cristallographie des apatites d'intérêt biologique*, Paris, septembre 1973 (à paraître).

(3) J. C. Heughebaert et G. Montel, *C. R. Coll. intern. Physicochimie et Cristallographie des apatites d'intérêt biologique*, Paris, septembre 1973 (à paraître).

(4) J. C. Heughebaert, T. Baratali et G. Montel, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974 (à paraître).

(5) S. Fitton-Jackson et J. T. Randall, *Bone structure and métabolism*, G. E. W. Wolstenhouse et C. M. O'Conner édit., Boston, Little, 1956, p. 47.

(6) J. D. Termine et A. S. Posner, *Calc. Tiss. Res.*, 1, 1967, p. 8.

(7) J. D. Termine, I. Pullman, A. S. Posner, *Arch. Biochem. Biophys.*, 122, 1967, p. 318.

(8) F. G. E. Pautard, *C. R. Coll. intern. Physicochimie et Cristallographie des apatites d'intérêt biologique*, Paris, septembre 1973 (à paraître).

(9) G. Chaudron et G. Montel, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974 (à paraître).

(10) H. Fleisch, *C. R. Coll. intern. Physicochimie et Cristallographie des apatites d'intérêt biologique*, Paris, septembre 1973 (à paraître).

(11) J. L. Matthews, *C. R. Coll. intern. Physicochimie et Cristallographie des apatites d'intérêt biologique*, Paris, septembre 1973 (à paraître).

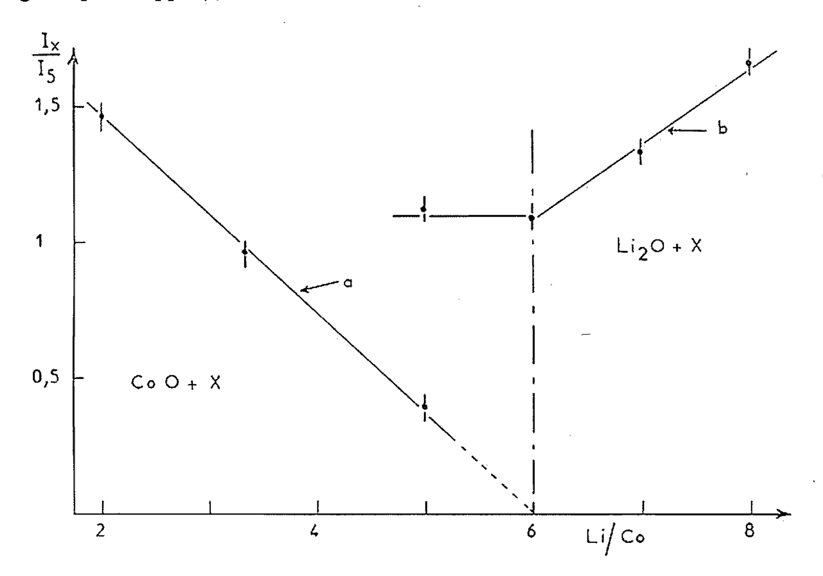
(12) E. Bonucci, *C. R. Coll. intern. Physicochimie et Cristallographie des apatites d'intérêt biologique*, Paris, septembre 1973 (à paraître).

École Nationale Supérieure de Chimie,
Laboratoire de Physicochimie des Solides
et des Hautes températures,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 263,
38, *rue des* 36-*Ponts*,
31078 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et propriétés d'un oxyde de lithium-cobalt :* Li_6CoO_4, *appartenant à la série* $Li_{8-n}M^{n+}O_4$. Note (*) de MM. **Henri-Noël Migeon, Michel Zanne, François Jeannot** et **Charles Gleitzer**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par action de Li_2O sur CoO, à 650°C sous vide, il se forme un oxyde ternaire Li_6CoO_4, de couleur bleue, isotype de Li_5AlO_4 β avec une maille orthorhombique ($a = 6,571$, $b = 6,529$, $c = 4,612$ Å) dérivant de celle de Li_2O; le moment magnétique de 5,11 μ_B correspond à l'état spin fort avec multiplets serrés.

Dans le but d'établir le diagramme ternaire Li_2O-CoO-« CoO_2 », l'étude de la ligne Li_2O-CoO a été entreprise. Jusqu'à présent, un seul composé de formule $Li_{60}Co_{18}O_{48}$ a été signalé par Hoppe [1].



Par action pendant 20 h à 650° sous vide de CoO sur Li_2O préparé par décomposition de Li_2O_2, nous avons pu isoler un composé, de couleur bleue à température ambiante, isotype de Li_5AlO_4 β [2] et Li_5FeO_4 β [3]. La maille serait donc orthorhombique, la structure dérivant de celle de Li_2O. Le cobalt se trouverait alors dans des sites tétraédriques, ce qui est compatible avec la couleur observée [en effet, Co^{2+} donne facilement des complexes tétraédriques, les composés obtenus étant en général bleu vif [4]].

La composition chimique a été déterminée uniquement par les rayons X. L'instabilité du composé dans l'alcool n'a pas permis d'utiliser la méthode consistant à employer un excès de Li_2O et à dissoudre cet excès dans le méthanol, contrairement au cas de Li_5FeO_4 [3].

L'étude des diagrammes de rayons X situe le rapport Li/Co aux environs de 6. En effet, pour des rapports inférieurs, les raies de CoO subsistent même après plusieurs broyages et recuits successifs. D'autre part, la courbe représentative de la variation des intensités relatives de la première raie de CoO à la raie 5 du composé confirme la disparition de CoO pour un rapport Li/Co de 6 (*fig. a*). Les raies de diffraction 4 et 12 étant communes

à Li_2O et au composé, il est plus difficile de noter l'apparition de Li_2O pour des rapports supérieurs à 6. Cependant, l'étude de la variation du rapport des intensités relatives des raies 4 et 5 en fonction du rapport Li/Co confirme la valeur 6 (*fig. b*). Le composé isolé aurait donc la formule Li_6CoO_4.

La densité mesurée à l'aide de la décaline est de 2,765 alors que la valeur calculée, pour une composition Li_6CoO_4 et deux motifs par maille, est de 2,762. Le bon accord entre les deux résultats confirme bien la formule précédente.

Une étude magnétique entreprise par la méthode de Faraday montre que Li_6CoO_4 est paramagnétique entre 80 et 300 K. Dans ce domaine de températures, le composé suit la loi de Curie-Weiss avec une température de Curie paramagnétique de -30 K. Le moment

TABLEAU

Li_6CoO_4

N°	*h k l*	d_{calc}	d_{obs}	$100\,(I/I_2)_{obs}$
1	0 0 1	4,612	4,611	31
2	1 0 1	3,775	3,787	100
3	1 1 1	3,268	3,268	19
4	2 0 1	2,676	2,676	75
5	2 1 1	2,476	2,476	56
6	3 1 0	2,076	2,076	19
7	2 2 1 1 3 0	2,069 2,066	2,068	15
8	3 0 1 0 3 1	1,978 1,968	1,973	31
9	3 1 1	1,894	1,894	10
10	2 3 1	1,688	1,688	10
11	4 0 0	1,643	1,638	41
12	2 2 2	1,634	1,634	23
13	3 3 0	1,544	1,544	10
14	4 1 1 1 4 1	1,506 1,498	1,501	13

$a = 6,571$ Å, $b = 6,529$ Å, $c = 4,612$ Å.

magnétique mesuré de 5,11 μ_B est caractéristique de l'ion Co^{2+} haut spin avec une différence d'énergie entre les multiplets petite par rapport à kT [moment théorique selon (5) : 5,19 μ_B].

Comme Li_5FeO_4 (3), Li_6CoO_4 est facilement hydrolysable et doit être manipulé dans une boîte à gants en atmosphère sèche. L'action de l'alcool éthylique est plus lente mais conduit de même à la destruction du composé.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) M. Jansen et R. Hoppe, *Naturwissenschaften*, 59, 1972, p. 215.
(2) F. Stewner et R. Hoppe, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 381, 1971, p. 149-159.
(3) G. Demoisson, F. Jeannot, C. Gleitzer et J. Aubry, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 458.
(4) L. E. Orgel, *Chimie des métaux de transition*, Monographies Dunod, p. 82.
(5) A. Michel, *Phénomènes magnétiques et structure*, Masson et Cie, Paris, p. 45.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectres infrarouges et Raman d'hétéropolyanions* $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ *de structure de type Keggin* (X = P, Si; M = W, Mo). Note (*) de M. **René Thouvenot**, Mme **Claude Rocchiccioli-Deltcheff** et M. **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une filiation entre les spectres de vibration (1 100-50 cm^{-1}) de quatre hétéropolyacides $H_n[XM_{12}O_{40}]$ est discutée. Quelques attributions sont proposées.

Quelques spectres de vibration d'hétéropolyanions $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (X = B, P, Si, Ge; M = W, Mo) de structure de Keggin ([1]) ont déjà été publiés ([2]). Ces études comportent très peu de données Raman et couvrent un domaine spectral limité. Les attributions proposées ne concordent pas toujours. Toutes reposent cependant sur la séparation de l'édifice anionique en parties distinctes (tétraèdre XO_4, octaèdres MO_6 déformés ou liaisons M—O) qui sont supposées vibrer séparément, ce qui peut être contesté.

L'anion $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ est constitué d'un tétraèdre régulier XO_4 entouré de 12 octaèdres déformés MO_6, l'ensemble possédant néanmoins la symétrie T_d. Le dénombrement des vibrations conduit à la représentation :

$$\Gamma = 9\,A_1\,(\text{Raman}) + 4\,A_2\,(\text{inactives}) + 13\,E\,(\text{Raman})$$
$$+ 17\,F_1\,(\text{inactives}) + 22\,F_2\,(\text{infrarouge, Raman}).$$

Pour un anion isolé, on attend donc 44 raies dans le spectre Raman, et 22 bandes dans le spectre infrarouge (coïncidant avec 22 des raies Raman).

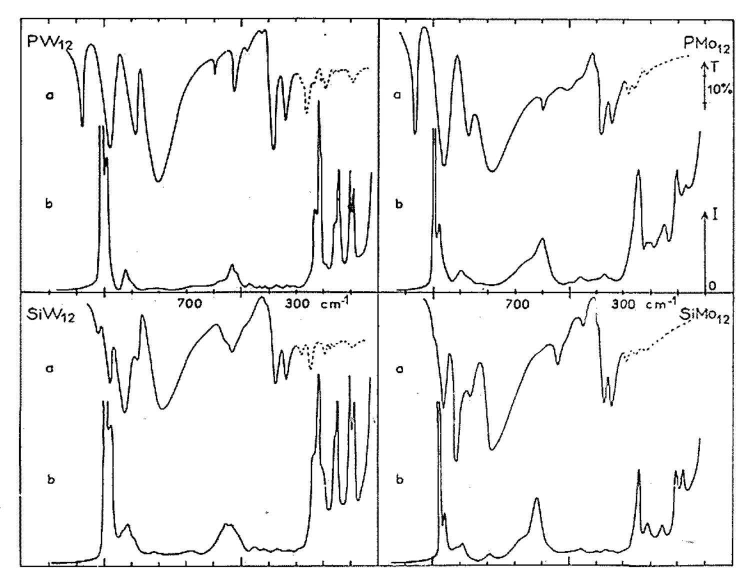
Dans le cas du solide, le spectre peut se compliquer par effets de site (levées de dégénérescence et d'interdiction) et de corrélation (multiplication des vibrations par couplage, perte des coïncidences infrarouge-Raman). Or ces effets de cristal étant souvent faibles pour des ions et molécules assez volumineux, on peut les négliger en première approximation. Il faut de plus considérer les vibrations des molécules d'eau et les vibrations externes (les librations, provenant des rotations de type F_1, seront inactives et les translations faibles en Raman).

Nous présentons les spectres infrarouges et Raman de quatre composés $H_n[XM_{12}O_{40}]$, notés XM_{12} (X = P et Si; M = W et Mo). Les spectres infrarouges et Raman des solides et des solutions dans divers solvants oxygénés (eau, eau lourde, éthanol, acétone, dioxanne, etc.) présentent de grandes analogies et confirment l'existence de l'anion en solution. La figure et le tableau sont relatifs aux spectres infrarouges des acides séchés sur P_2O_5 et aux spectres Raman des solutions aqueuses concentrées.

Un premier examen montre la similitude des spectres infrarouges : les régions 650-850 et 300-400 cm^{-1} semblent caractéristiques de la structure de Keggin. Les spectres Raman permettent de distinguer les composés tungstiques des composés molybdiques, par les régions de moyenne et basse fréquences.

On ne retrouve pas dans les spectres toutes les vibrations prévues par la théorie. Il est possible que certaines d'entre elles donnent lieu à des bandes infrarouges ou à des raies Raman peu intenses et inobservables, ou de fréquences voisines (dégénérescences

accidentelles). L'existence de bandes infrarouges dissymétriques semble montrer que l'on a affaire à des enveloppes. Il est donc difficile de tenter des attributions précises. L'étude de la *polarisation* des raies Raman permet cependant d'attribuer avec certitude les raies de type A_1, totalement polarisées (en gras sur le tableau). Ces raies permettent d'établir des correspondances certaines entre les spectres étudiés. En tenant compte des coïncidences infrarouges et Raman prévues par la théorie, et des analogies de forme et d'intensité soit des bandes infrarouges, soit des raies Raman, nous proposons sur le tableau une filiation entre les différents spectres (les fréquences qui se correspondent sont indiquées sur la même ligne).



Spectres de vibration des acides XM_{12}.

(*a*) Spectres infrarouges (trait plein : pastille de KBr ou poudre entre lames de CsI ou KBr; trait pointillé : pastille de polyéthylène). (Spectrophotomètre « Beckman » IR-12 et Interféromètre « Grubb-Parsons » Cube MK-II).

(*b*) Spectres Raman (Spectromètre « Coderg » PHO).

Les bandes 1 080 (1 070) et 598 cm^{-1} n'apparaissent que dans les spectres infrarouges des composés du phosphore. On peut penser que les vibrations F_2 correspondantes font intervenir les liaisons P—O pour une grande part (à rapprocher des fréquences ν_3 et ν_4 de PO_4^{3-}). Cette attribution rejoint celle de Lange et coll. ([2]). Pour les composés du silicium, il est plus difficile d'isoler des bandes spécifiques des liaisons Si—O, les couplages entre vibrations Si—O et M—O, de fréquences voisines, devenant plus probables. On note cependant la présence d'une bande faible à 1 020 (998) cm^{-1} (faible en Raman) et d'une bande forte à 930 (910) cm^{-1} (faible en Raman) pour lesquelles la contribution du silicium doit être importante. En dehors de ces bandes, M restant fixé, le remplacement de P par Si se traduit seulement par de légers glissements de fréquences (*voir* tableau). La contribution de W (ou Mo) est donc prépondérante dans les mouvements correspondants.

Le remplacement des 12 atomes de W par 12 atomes de Mo conduit à des changements de fréquences plus importants, surtout dans les spectres Raman. Dans la région

TABLEAU

PW₁₂			SiW₁₂			PMo₁₂			SiMo₁₂		
Infrarouge	Raman		Infrarouge	Raman		Infrarouge	Raman		Infrarouge	Raman	
1080 F	–		–	–		1070 F	–		–	–	
–	–		1020 m	1016		–	–		998 f	992	
–	**1011**	(100)	–	**998**	(100)	–	**997**	(100)	–	**982**	(100)
985 F	996	(30)	982 F	981	(20)	965 F	981	(30)	958 F	962	(25)
–	**993**		–	–		–	**978**		–	–	
–	–		930 F	935		–	–		910 F	~ 915	
–	925	(5)	–	915	(4)	–	900	(6)	–	982	(6)
887 F	900		885 F	893		870 F	870		860 F	880	
807 TF	~840		792 TF	~820		790 TF	~830		780 TF	~800-810	
–	**685**		–	**675**		–	–		–	–	
–	–		–	–		–	656		–	680	
598 m	–		–	–		598 m	–		–	–	
–	580		–	576		–	–		–	–	
–	**536**	(5)	–	**553**	(4)	–	**604**	(20)	–	**620**	(30)
–	–		–	–		–	580		–	604	
525 m	522	(4)	535 m	536	(4)	500 m	–		540 m	–	
–	500		515 F	496		–	500		–	504	
480 f	473	(1)	480 ép.	455	(1)	460 f	466	(2)	448 m	467	
425 f	432		415 f	420		410 f	406		400 f	393	
–	**414**	(1)	–	**406**		–	–		–	–	
382 F	372		380 F	371		380 F	374	(2)	365 F	371	
338 F	337		335 F	331		340 F	350		340 F	340	
–	**313**		–	**307**		–	–		–	–	
278 ép.	–		–	–		–	–		–	–	
263 m	–		283 m	289		282 m	–		280 f	290	
240 f	232	(15)	245 m	236		265 m	–		250 f	–	
–	**217.5**	(35)	–	**220**	(25)	–	**248**	(45)	–	**246**	(45)
207 f	205		193 f	206		220 f	218		220 f	210	(20)
–	–		–	–		–	204		–	–	
193 f	187,5		173 f	177		–	180		–	–	
160 f	156	(10)	–	157	(15)	–	165	(15)	–	–	
–	**144**	(20)	–	**151**		–	**156**		–	**159-162**	(15)
146 f	–		–	–		–	–		–	–	
130 f	–		–	–		–	–		–	–	
109 f	101	(20)	–	103	(20)	–	110	(30)	–	110	(25)
–	87	(15)	–	88	(15)	–	–		–	–	
92 m	–		92 m	–		–	–		–	–	
–	–		–	–		–	**75**	(10)	–	**83**	(20)

1 100-700 cm^{-1}, on observe un glissement vers les basses fréquences. D'après Cotton et Wing (³), les constantes de force de valence des liaisons multiples diminuent quand on passe de W à Mo, ce qui explique l'abaissement des fréquences d'élongation des ions MO_4^{2-}, malgré la différence importante de masse. Nous pensons donc que les vibrations de cette région correspondent à des mouvements dans lesquels les élongations métal-oxygène terminal (à caractère important de double liaison) sont prépondérantes. En particulier, la raie Raman la plus intense, polarisée, dont la fréquence vers 1 000 cm^{-1} varie avec le solvant, correspond sans doute à un mouvement de « respiration » de l'anion mettant en jeu essentiellement les élongations en phase de ces liaisons [en désaccord avec Lange et coll. (²) qui l'attribuent à la vibration ν_1 de XO_4^{n-}]. Les bandes infrarouges dans cette

région, sensibles à la mise en solution et à l'état d'hydratation, doivent correspondre à des mouvements d'élongation des liaisons entre les atomes M et les atomes d'oxygène externes (terminaux et pontés).

En dessous de 700 cm^{-1}, on observe des déplacements importants vers les hautes fréquences pour les raies polarisées, avec augmentation relative de l'intensité des raies de moyenne fréquence (500-650 cm^{-1}). On peut noter l'existence d'une raie polarisée à très basse fréquence dans les composés molybdiques (respectivement à 75 et 83 cm^{-1}), sans équivalent dans les composés tungstiques.

La région de basses fréquences peut comporter à la fois des vibrations internes et des vibrations externes. La comparaison des spectres des solides et des solutions devrait permettre de distinguer ces types de vibrations. Or toutes les raies Raman de basses fréquences existent à la fois dans les spectres des solides et des solutions, même diluées 100 fois (limite imposée par le spectre propre de l'eau). Par suite toutes les raies Raman observées correspondent à des vibrations internes. Il n'en est pas de même pour toutes les bandes infrarouges dans cette région. La bande de 92 cm^{-1} de PW_{12} et SiW_{12} se déplace dans les spectres des phosphotungstates (NH_4 : 140 cm^{-1}; Na : 84-77 cm^{-1}; K : 85-79 cm^{-1}; Rb et Cs : 68 cm^{-1}) et provient sans doute d'une vibration externe.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) J. F. Keggin, *Proc. Roy. Soc.*, A, 144, 1934, p. 75.

(2) N. E. Sharpless et J. S. Munday, *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 1619; G. V. Yukhnevich, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6, 1961, p. 115; D. H. Brown, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 585; P. Rabette et D. Olivier, *Rev. Chim. min.*, 7, 1970, p. 181; G. Lange, H. Hahn et K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.*, 24 B, 1969, p. 1498; L. P. Kazansky, E. A. Tortchenkova et V. I. Spitsyn, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 209, 1973, p. 141.

(3) F. A. Cotton et R. M. Wing, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 867.

Laboratoire de Chimie IV,
associé au C. N. R. S. n° 146,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* $NaPO_3$-KPO_3. Note (*) de
MM. **César Cavero-Ghersi** et **André Durif**, transmise par M. Louis Néel.

L'établissement du diagramme d'équilibre $NaPO_3$-KPO_3 montre l'existence d'un seul composé défini dans ce système : $Na_2KP_3O_9$. Il s'agit d'un tri-métaphosphate dont la maille triclinique :

$$a = 6,886\,(2)\,\text{Å},\quad b = 9,494\,(3)\,\text{Å},\quad c = 6,797\,(2)\,\text{Å},$$
$$\alpha = 110,07\,(2)^\circ,\quad \beta = 104,69\,(2)^\circ,\quad \gamma = 86,68\,(2)^\circ,$$

renferme deux unités formulaires.

Le système $NaPO_3$-KPO_3 a déjà fait l'objet de plusieurs études antérieures. G. Tamman et A. Ruppelt [1] ne trouvent qu'un eutectique pour 38 % de KPO_3, mais signalent néanmoins l'existence d'un composé défini de formule $Na_2K(PO_3)_3$. Plus tard, G. W. Morey [2] détermine un nouveau diagramme d'équilibre pour ce système, diagramme qui met en évidence un seul composé défini, à fusion incongruente : $Na_3K(PO_3)_4$. E. G. Griffith et J. R. Van Wazer [3] signalent peu après que ce composé est un trimétaphosphate. G. A. Bukhalova et I. Mardirosova [4] infirment les résultats obtenus par G. W. Morey et montrent qu'il n'existe qu'un seul composé dans le système : $Na_2K(PO_3)_3$. Aucun des travaux cités n'était accompagné d'une étude cristallographique.

ÉTABLISSEMENT DU DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE. — Ce diagramme a été établi par microanalyse thermique différentielle utilisée en montée de température. Les échantillons utilisés étaient des mélanges finement broyés et homogénéisés des deux phosphates; mélanges probablement calcinés à 300°C durant plusieurs jours. La représentation graphique de ce diagramme est donnée par la figure explicitée par le tableau I. Il n'existe dans ce système qu'un seul composé défini à fusion congruente : $Na_2KP_3O_9$.

TABLEAU I

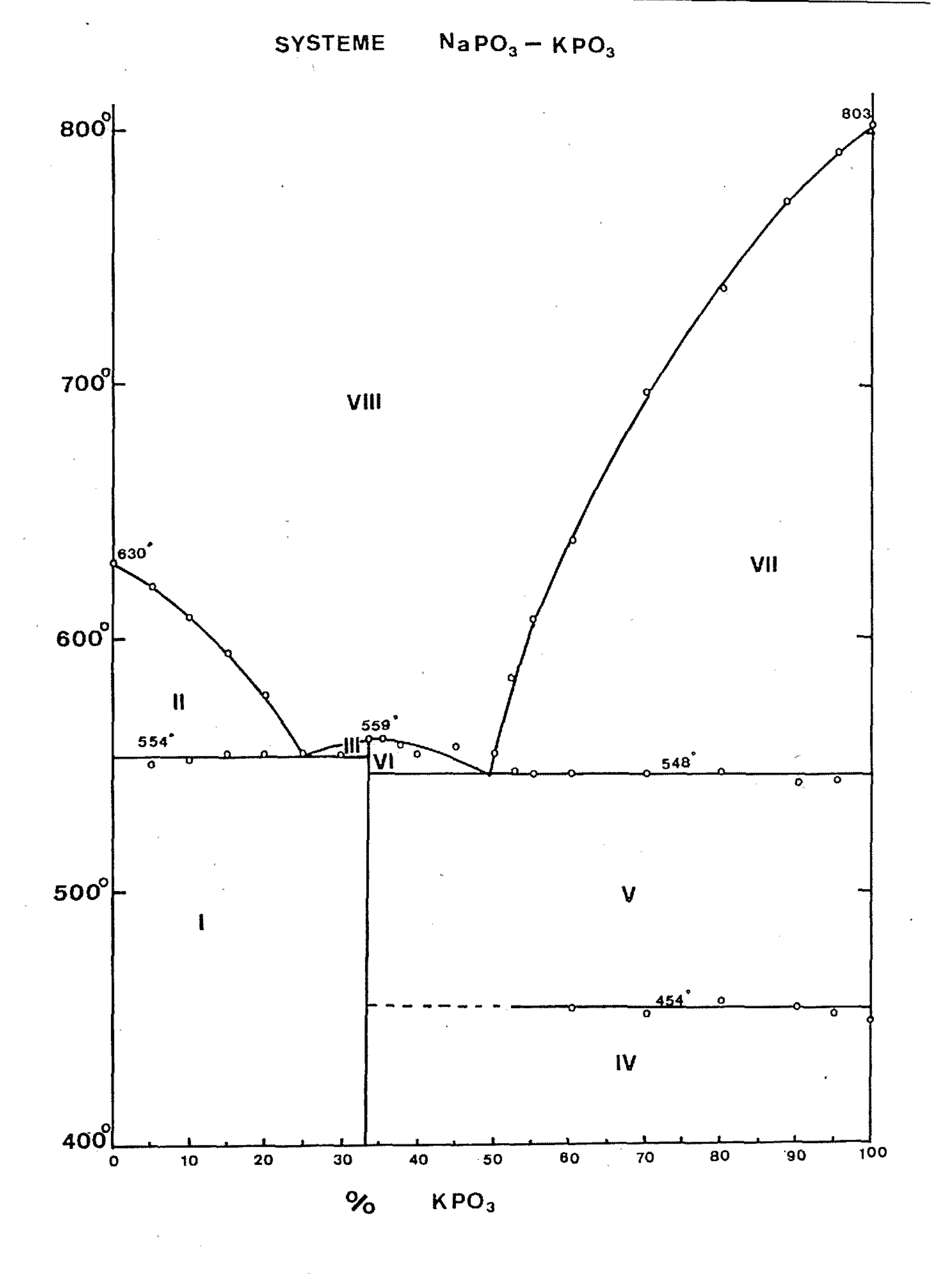
Composition des zones numérotées de la figure

I.	$NaPO_3$ + $Na_2KP_3O_9$	V.	$Na_2KP_3O_9$ + α KPO_3
II.	$NaPO_3$ + liquide	VI.	$Na_2KP_3O_9$ + liquide
III.	$Na_2KP_3O_9$ + liquide	VII.	KPO_3 + liquide
IV.	$Na_2KP_3O_9$ + β KPO_3	VIII.	Liquide

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $Na_2KP_3O_9$. — Des monocristaux de ce composé se préparent facilement par refroidissement lent (20°C/h) d'un mélange des deux phosphates porté à température de fusion. L'étude cristallographique de l'un de ces cristaux montre que ce composé est triclinique avec une maille :

$$a = 6,886\,(2)\,\text{Å},\quad b = 9,494\,(3)\,\text{Å},\quad c = 6,797\,(2)\,\text{Å},$$
$$\alpha = 110,07\,(2)^\circ,\quad \beta = 104,69\,(2)^\circ,\quad \gamma = 86,68\,(2)^\circ$$

renfermant deux unités formulaires.



Le tableau II donne le dépouillement d'un diagramme de poudre de ce métaphosphate. Les intensités données sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu. Les d_{obs} ont été obtenus à partir des valeurs angulaires relevées sur un diffractogramme effectué à vitesse lente (1/8° θ/m) à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha_1\alpha_2}$. Les valeurs données plus haut pour les paramètres de réseau proviennent des mêmes valeurs angulaires après un affinement par une méthode de moindres carrés.

TABLEAU II

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $Na_2KP_3O_9$

$h\ k\ l$	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}
$0\ 1\ 0$	9,812	9,812	22
$0\ 0\ 1$	6,183	6,183	5
$1\ \bar{1}\ 0$	5,421	5,418	4
$1\ 1\ 0$	5,254	5,253	5
$1\ 1\ \bar{1}$	5,133	5,134	13
$0\ 2\ 0$	4,456	4,456	25
$\bar{1}\ 1\ 1$	4,067	4,067	3
$1\ \bar{2}\ 1$	3,443	3,444	1
$1\ 1\ 1$	3,393	3,393	1
$2\ 0\ 0$	3,326	3,329	1
$\bar{2}\ 0\ 1$	3,285	3,294	5
$0\ \bar{1}\ 2$	3,295	3,287	5
$2\ 1\ \bar{1}$	3,252	3,251	2
$2\ \bar{1}\ 0$	3,151	3,152	9
$0\ 0\ 2$	3,092	3,091	18
$1\ 2\ \bar{2}$	3,068	3,070	6
$\bar{1}\ 2\ 1$	3,023	3,022	6
$0\ 3\ 0$	2,969	2,971	100
$2\ 2\ \bar{1}$	2,862	2,861	5
$1\ \bar{3}\ 1$	2,734	2,733	3
$2\ 1\ \bar{2}$	2,706	2,707	8
$1\ 2\ 1$	2,690	2,691	8
$1\ \bar{1}\ 2$		2,690	
$2\ 2\ 0$	2,627	2,626	8
$1\ 0\ 2$	2,572	2,570	3
$2\ 1\ 1$	2,443	2,442	6
$\bar{2}\ 1\ 2$	2,345	2,347	1
$1\ \bar{3}\ 2$	2,309	2,310	1
$\bar{3}\ 0\ 1$	2,275	2,277	3
$1\ 4\ \bar{1}$		2,276	
$2\ \bar{3}\ 0$	2,250	2,253	1
$\bar{1}\ 2\ 2$	2,232	2,233	4
$2\ \bar{3}\ 1$	2,179	2,180	1
$3\ \bar{1}\ 0$	2,171	2,170	1
$2\ 2\ 1$	2,132	2,132	1
$2\ \bar{1}\ 2$	2,090	2,089	3
$\bar{2}\ 3\ 1$	2,056	2,058	3
$3\ 2\ \bar{2}$	2,031	2,031	2
$1\ \bar{4}\ 2$	1,999	2,001	1
$3\ 2\ 0$	1,963	1,961	1
$0\ 4\ 1$	1,899	1,900	1
$2\ 1\ 2$	1,880	1,880	4
$2\ \bar{4}\ 0$		1,880	
$\bar{1}\ 4\ 1$		1,879	
$0\ 3\ 2$	1,850	1,850	2
$\bar{2}\ 1\ 3$	1,823	1,824	1

Il est important de noter que la formule chimique de ce sel et ses paramètres de réseau montrent son isotypie avec une série de trimétasilicates du type $M_2M'Si_3O_9$ pour M = Ca, Mn et M' = Pb, Ba dont la structure cristalline n'est pas encore déterminée [(5), (6), (7)]. Le schéma de substitution peut se résumer par

$$Si_3O_9 \rightleftarrows P_3O_9, \qquad 2\,Na+K \rightleftarrows 2\,Ca+Ba.$$

La structure cristalline de $Na_2KP_3O_9$ est en cours de détermination.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) G. TAMMAN et A. RUPPELT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 197, 1931, p. 65-81.
(2) G. W. MOREY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1964, p. 4723-4726.
(3) E. J. GRIFFITH et J. R. VAN WAZER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4222.
(4) G. A. BUKHALOVA et I. MARDIROSOVA, *Russian J. Inorg. Chem.*, 11, 1966, p. 495-498.
(5) T. ITO, *Amer. Miner.*, 43, 1968, p. 231-240.
(6) R. L. ARMSTRONG, *Amer. Miner.*, 48, 1963, p. 698-703.
(7) L. S. GLASSER et F. P. GLASSER, *Z. Kristallogr.*, 116, 1961, p. 263-266.

Laboratoire
de Magnétisme et de Physique du Solide,
avenue des Martyrs,
B. P. n° 166,
Centre de Tri,
38042 *Grenoble.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse, étude cristallochimique et magnétique d'un nouveau fluorure de manganèse* Mn_2F_5. Note (*) de MM. **Alain Tressaud** et **Jean-Michel Dance**, présentée par M. Henri Moureu.

Un nouveau fluorure de manganèse Mn_2F_5 a été préparé à l'état solide; ses propriétés cristallochimiques ont été déterminées. L'étude magnétique de Mn_2F_5 a montré que ce composé est antiferromagnétique avec une température de Néel de 54 K.

L'étude des systèmes AF_2-BF_3 (A et B étant des éléments de transition) a révélé l'existence d'un certain nombre de phases de formulation ABF_5 [(1) à (4)]. Parmi ces systèmes fluorés un seul composé contenait un même élément de transition à deux degrés d'oxydation différents : Cr_2F_5 (5). Cette Note est relative à la préparation, l'étude cristallochimique et magnétique d'un nouveau fluorure de manganèse : Mn_2F_5.

Mn_2F_5 est obtenu par synthèse directe à partir de MnF_2 et de MnF_3. La réaction est effectuée dans une double enceinte : le mélange est placé dans un tube d'or scellé sous argon, lui-même introduit dans un tube de cuivre scellé également et contenant de l'argon. Une contre-pression s'exerce ainsi sur le tube d'or qui peut supporter sans déchirure la pression de fluor provenant de la dissociation partielle de MnF_3. Dans les conditions expérimentales utilisées (t = 300°C, $P_{F_2} \simeq 4$ bars, rapport molaire $MnF_3/MnF_2 = 1{,}25$), Mn_2F_5 est obtenu exempt de MnF_2.

La détermination du taux de fluor a été effectuée à l'aide d'une électrode spécifique de type Orion et le manganèse a été dosé par gravimétrie sous forme de Mn_3O_4. Les résultats obtenus confirment la composition Mn_2F_5 ($Mn/F_{exp} = 0{,}41 \pm 0{,}01$, $Mn/F_{theor} = 0{,}40$).

Mn_2F_5 se présente sous forme de poudre violette hygroscopique. Son spectre X a été indexé par analogie avec celui de $MnCrF_5$ étudié par R. de Pape et coll. (3) dans le système orthorhombique avec les paramètres indiqués au tableau I. Le groupe spatial de Mn_2F_5 est toutefois différent de celui de $MnCrF_5$, en raison de la présence de raies pour lesquelles $h+k$ est impair (tableau II). La différence de structure résulte vraisemblablement de l'effet Jahn-Teller dû au manganèse trivalent qui introduit un abaissement de symétrie comme l'ont montré M. A. Hepworth et K. H. Jack pour MnF_3 (6).

TABLEAU I

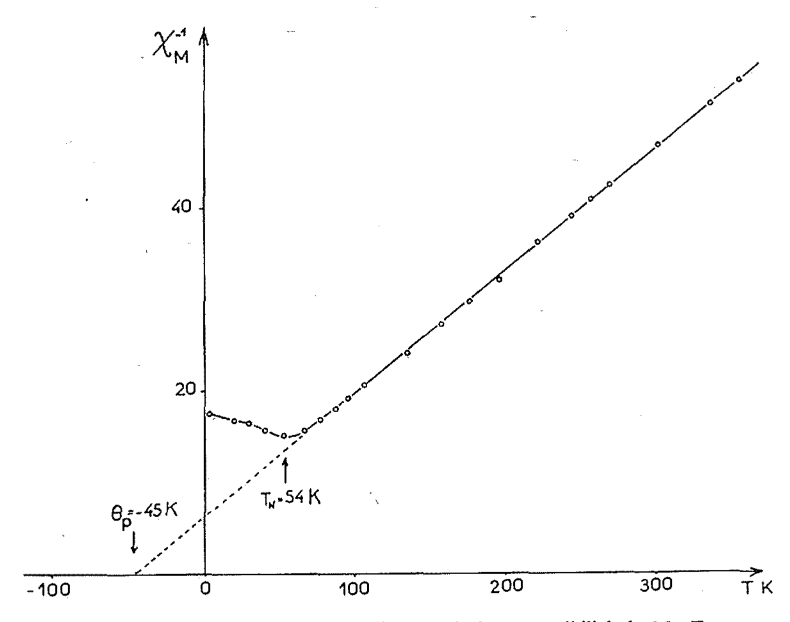
	Mn_2F_5
Symétrie	Orthorhombique
Paramètres (Å)	$a = 15{,}44 \pm 0{,}02$
	$b = 7{,}27 \pm 0{,}01$
	$c = 6{,}17 \pm 0{,}01$
d_{exp}	$d = 3{,}86 \pm 0{,}05$
d_{calc}	$d = 3{,}93$ (Z = 8)

On peut penser que l'arrangement structural de Mn_2F_5 présente les traits communs à toutes les phases de type ABF_5 (A et B étant des éléments de transition) : les atomes de manganèse divalent sont situés dans un environnement octaédrique distordu et le manganèse trivalent se trouve dans des octaèdres fluorés mettant en commun des sommets [(7), (8)].

TABLEAU II

h k l	Mn_2F_5 d_{obs}	d_{calc}	I/I_0
3 0 0	5,17	5,15	3
4 0 0	3,86	3,860	90
2 2 0	3,29	3,288	100
0 0 2	3,08	3,085	42
3 1 2	2,49	2,486	4
4 0 2	2,41	2,409	3
0 2 2	2,355	2,352	17
1 1 3	1,966	1,963	12
4 3 1	1,944	1,947	23
8 0 0	1,929	1,930	35
4 0 3	1,816	1,815	36
9 1 0	1,671	1,670	9
8 2 1	1,643	1,643	32
8 0 2	1,634	1,636	23
0 0 4	1,538	1,542	4
2 3 3		1,537	

L'étude magnétique de Mn_2F_5 a été effectuée à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de 4,2 à 300 K pour des champs magnétiques variant de 0 à 20 000 Oe. Mn_2F_5 est antiferromagnétique au-dessous de 54 K. La variation avec la température de l'inverse de la susceptibilité est représentée à la figure ci-dessous. Les mesures d'aimantation effectuées jusqu'à 4,2 K ne font pas apparaître de composante ferromagnétique. Le tableau III reproduit les données magnétiques de Mn_2F_5.



Variation avec la température de l'inverse de la susceptibilité de Mn_2F_5.

TABLEAU III

T_N (K)	θ_p (K)	$C_{M_{exp}}$	$C_{M_{calc}}$
54 ± 3	—45 ± 5	7,29 ± 0,05	7,38

Le caractère antiferromagnétique de Mn_2F_5 est en bon accord avec les résultats précédemment obtenus pour les phases $Cr^{II}B^{III}F_5$ (B^{III} = Ti, V, Cr) ([4]) : le ferrimagnétisme n'apparaît que lorsque l'ion de transition trivalent contient des orbitales t_{2g} moins qu'à moitié remplies ($CrTiF_5$, $CrVF_5$).

Nous n'avons pu obtenir ni Fe_2F_5 ni Co_2F_5 ni $Mn^{II}Co^{III}F_5$. Dans les deux premiers cas il n'y a pas réaction entre FeF_2 et FeF_3 ou CoF_2 et CoF_3, dans le troisième, le mélange MnF_2+CoF_3 conduit par réaction d'oxydo-réduction à CoF_2+MnF_3 qui ne réagissent pas à 300°C; les rayons des ions Co^{2+} et Mn^{3+} sont trop proches vraisemblablement pour permettre la formation d'un édifice structural de type ABF_5.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

([1]) H. STEINFINK et J. H. BURNS, *Acta Cryst.*, 17, 1964, p. 823.
([2]) A. RIMSKY, J. THORET et W. FREUNDLICH, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 407.
([3]) G. FEREY, M. LEBLANC, C. JACOBONI et R. DE PAPE, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 700.
([4]) A. TRESSAUD, J. M. DANCE, J. RAVEZ, J. PORTIER, P. HAGENMULLER et J. B. GOODENOUGH, *Mat. Res. Bull.*, 8, 1973, p. 1467.
([5]) B. J. STURM, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 665.
([6]) M. A. HEPWORTH et K. H. JACK, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 345.
([7]) J. M. DANCE et A. TRESSAUD, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 379.
([8]) A. TRESSAUD, J. M. PARENTEAU, J. M. DANCE, J. PORTIER et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 8, 1973, p. 565.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Mono-, di- et trisilylation du vinyltriméthylsilane.* Note (*)
de MM. **Jacques Dunoguès, Jean-Paul Pillot, Norbert Duffaut** et **Raymond Calas**, Correspondant de l'Académie.

L'action du triméthylchlorosilane sur le vinyltriméthylsilane dans l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) en présence de magnésium conduit, selon les conditions opératoires et la nature du catalyseur utilisé ($TiCl_4$ ou $FeCl_3$), soit au bis (triméthylsilyl)-1.2 éthylène *trans* précédemment difficile d'accès, soit au tris (triméthylsilyl)-1.1.2 éthane, soit au tétrakis (triméthylsilyl)-1.1.2.2 éthane, composé nouveau. Ce dernier composé peut également être obtenu par silylation du bis (triméthylsilyl)-1.2 éthylène en présence de l'un ou l'autre de ces catalyseurs.

Dans un travail préliminaire, nous avons montré que l'action du triméthylchlorosilane sur divers composés éthyléniques à double liaison non conjuguée, en présence de magnésium et au sein du HMPT, permettait la création de liaisons Si—C soit par substitution d'un hydrogène allylique ou vinylique par un groupe triméthylsilyle ([1]), soit par addition d'un groupe triméthylsilyle à la double liaison, suivie d'une réduction par le HMPT ([2]).

Nous avons repris cette étude dans le cas du vinyltriméthylsilane et nous avons montré que le chlorure ferrique permet, dans un premier stade, la substitution d'hydrogène vinylique alors que le tétrachlorure de titane oriente au départ la réaction vers une addition de deux groupes triméthylsilyle. A partir du bis (triméthylsilyl)-1.2 éthylène *trans*, une nouvelle disilylation peut être effectuée avec l'un ou l'autre de ces catalyseurs. Nous étudierons successivement la mono-, la di- et la trisilylation du vinyltriméthylsilane.

A. Résultats. — 1° *Substitution d'un hydrogène vinylique par un groupe* $SiMe_3$. — Nous avons effectué la réaction suivante :

$$Me_3SiCH{=}CH_2 + Me_3SiCl + 1/2\ Mg \xrightarrow[\varepsilon FeCl_3;\ 100°]{HMPT} \underset{(I)}{Me_3SiCH{=}CHSiMe_3}\ trans + 1/2\ MgCl_2 \quad (\text{Rdt } 60\%).$$

Nous n'observons pas de dégagement d'hydrogène puisqu'il réagit avec le HMPT, comme l'a précisé H. Normant dans sa mise au point consacrée à ce solvant ([3]). Notons que la réaction est stéréospécifique : (II) se présente uniquement sous forme *trans*.

Ce résultat était inattendu puisqu'il a été montré par Corriu, Spialter et coll. ([4]) que les organomagnésiens donnaient des réactions d'addition et non de substitution avec divers vinylsilanes. De plus, avec $Me_2SiCl_2/Li/THF$ et le vinyltriméthylsilane, Nefedov et coll. ([5]) avaient observé la formation d'un dérivé cyclique à noyau disila-1.4 cyclohexanique dont ils n'avaient pas établi la structure exacte, mais qui correspond de toute façon à une réaction d'addition et non de substitution d'hydrogène vinylique.

A côté de (I) nous observons la formation des composés suivants :

hexaméthyldisilane (Rdt 6 %)

$(Me_3Si)_2CH-CH_2SiMe_3$ (II) (Rdt 4 %)

et

$(Me_3Si)_2CH-CH(SiMe_3)_2$ (III) (Rdt 7 %).

(I) était déjà connu mais sa préparation était particulièrement difficile [(6) à (10)].

La méthode originale de synthèse que nous proposons présente l'avantage d'être simple et rapide.

L'emploi de $TiCl_4$ au lieu de $FeCl_3$ ne permet d'obtenir (I) qu'en très faible quantité, la réaction prenant une autre orientation (*voir* ci-après).

2° *Double silylation du vinyltrimétylsilane.* — L'utilisation de $TiCl_4$ au lieu de $FeCl_3$ comme catalyseur nous a conduits au dérivé trisilicié (II), selon l'équation

$$Me_3SiCH{=}CH_2 + 2\,Me_3SiCl + Mg \xrightarrow[\varepsilon\ TiCl_4;\ 90°]{HMPT} (II) + MgCl_2 \qquad (\text{Rdt } 55\,\%).$$

Ici encore il se forme de l'hexaméthyldisilane en faible quantité; (II) est accompagné de (III) (Rdt 20 %). Par contre, dans ces conditions opératoires, (I) n'apparaît qu'en très faible quantité.

(II) avait été signalé, mais sa préparation était très difficile (11); nous proposons ici un mode de synthèse de mise en œuvre simple.

3° *Triple silylation du vinyltriméthylsilane.* — Avec $FeCl_3$ comme catalyseur, il est possible d'effectuer la réaction suivante :

$$Me_3SiCH{=}CH_2 + 3\,Me_3SiCl + 3/2\,Mg \xrightarrow[\varepsilon FeCl_3;\ 100°]{HMPT} (III) + 3/2\,MgCl_2 \qquad (\text{Rdt } 78\,\%).$$

L'hexaméthyldisilane et (II) se forment en faible quantité.

(III) a également été obtenu à partir de (I) :

$$(I) + Me_3SiCl\ (\text{excès}) + Mg\ (\text{excès}) \xrightarrow[\varepsilon TiCl_4 \text{ ou } FeCl_3;\ 100°]{HMPT} (III) + MgCl_2 \qquad (\text{Rdt } 60\text{-}70\,\%).$$

Le composé (III) n'avait pas été décrit.

B. Discussion. — La formation de (II) et (III), qui correspondent respectivement à la disilylation de $Me_3SiCH{=}CH_2$ et de (I), peut s'interpréter par le mécanisme proposé par Weyenberg (12) pour expliquer la disilylation d'hydrocarbures conjugués par Me_3SiCl/métal alcalin/THF, et retenu dans de nombreux cas lors de réactions effectuées au Laboratoire avec Me_3SiCl/Mg/HMPT. Par exemple :

$$Me_3SiCH{=}CH_2 \xrightarrow[(e)]{Mg/HMPT} \underset{(A)}{[Me_3Si-CH{=}CH_2]^{\ominus}} \xrightarrow{Me_3SiCl} \underset{(B)}{Me_3Si-\overset{\odot}{C}H-CH_2SiMe_3}$$

$$\downarrow (A) \text{ ou } Mg/HMPT$$

$$(II) \xleftarrow{Me_3SiCl} Me_3Si-\overset{\ominus}{C}H-CH_2SiMe_3$$

(III) se formerait de la même façon à partir de (I), lequel pourrait être issu de (B) (élimination de $H^{\odot}$). Ce mécanisme n'explique pas (ou difficilement) l'obtention de Me_6Si_2. Aussi peut-on proposer une silylation par $Me_3Si^{\odot}$ selon un mécanisme semblable à celui envisagé par Fearon et Young (13), pour expliquer l'obtention de Ph_6Si_2 et de naphtalène lors de l'action de Ph_3SiCl sur le naphtalène-sodium. Cela donnerait par exemple, dans notre cas :

$$Me_3Si-CH{=}CH_2 \xrightarrow{Me_3Si^{\odot}} (B) \begin{cases} \xrightarrow{-H^{\odot}} (I) \\ \xrightarrow{Me_3Si^{\odot}} (II) \end{cases}$$

(III) s'expliquerait de la même façon à partir de (I), la duplication de $Me_3Si^{\odot}$ conduisant à Me_6Si_2. L'origine de $Me_3Si^{\odot}$ pourrait résulter soit de l'action de (A) sur Me_3SiCl :

$$(A)+Me_3SiCl \rightarrow Me_3SiCH=CH_2+Me_3Si^{\odot}+Cl^-$$

soit plus vraisemblablement de l'action de Mg/HMPT sur Me_3SiCl : on sait qu'en présence de quantités catalytiques de $TiCl_4$ ou $FeCl_3$, Mg/HMPT réagit sur Me_3SiCl pour conduire à Me_6Si_2 ([14]). L'obtention de la structure *trans*, pour (I), s'explique par des considérations d'ordre stérique.

Bien que nous admettions la possibilité d'une compétition entre ces deux types de mécanismes nous avons, lors d'études précédentes ([15]), retenu plutôt la première interprétation pour les réactions de disilylation et plutôt la seconde pour les réactions de substitution d'hydrogène. Il est plus difficile ici de choisir entre ces deux interprétations, mais la formation de Me_6Si_2 dans tous les cas donne à penser qu'il se forme au cours de nos réactions des radicaux silyles.

Le rôle particulier de $TiCl_4$ ou $FeCl_3$ n'a pas été élucidé.

C. Partie expérimentale. — *Préparation et identification de* (I). — Dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur, d'un réfrigérant ascendant dans lequel circule du méthanol refroidi à −15°, et d'une ampoule à brome, nous introduisons 400 g de HMPT, 12 g de magnésium en poudre (0,5 at-g), 100 g de vinyltriméthylsilane (1 mole) et ≃ 1 g de $FeCl_3$. Après avoir porté ce mélange à la température de 100°, nous ajoutons goutte à goutte 108 g de triméthylchlorosilane (1 mole). L'addition doit être lente (durée : 48 h). Le milieu réactionnel est ensuite maintenu à 100° jusqu'à la disparition du magnésium (au bout de 24 h environ). Après refroidissement et dilution dans 500 ml d'éther nous hydrolysons par de l'eau chlorhydrique glacée. La phase organique est alors décantée, neutralisée, puis séchée par du chlorure de calcium. Après distillation de l'éther nous récupérons 8 g de vinyltriméthylsilane n'ayant pas réagi, ainsi que l'hexaméthyldisilane formé ($É_{760}$ 113°). Nous recueillons ensuite 95 g de (I) ($É_{40}$ 67°) (Rdt 60 %).

(I) a été identifié par microanalyse ($C_8H_{20}Si_2$: calculé %, C 55,81; H 11,62; Si 32,56; trouvé %, C 55,77; H 11,66; Si 32,81), spectrométrie de masse (pic moléculaire correspondant à M = 172), RMN ([16]) et Raman ([17]) [les spectres sont en accord avec ceux décrits respectivement par H. Bock et H. Seidl ([9]) et A. D. Petrov et coll. ([6c])].

Préparation et identification de (II). — Dans un ballon contenant un mélange de 2,4 g de magnésium en poudre (0,1 at-g), 50 g de HMPT, 10 g de vinyltriméthylsilane (0,1 mole) et 21,7 g de triméthylchlorosilane (0,2 mole), nous ajoutons à froid deux gouttes de $TiCl_4$. Le milieu réactionnel est ensuite porté à 90°, avec agitation, la réfrigération étant assurée dans les mêmes conditions que pour la préparation de (I). Au bout de 48 h le magnésium a disparu. Après avoir effectué les mêmes manipulations que lors de la séparation de (I), nous recueillons 13,5 g de (II) par distillation ($É_{0,7}$ 67°) (Rdt 55 %).

(II) a été identifié par microanalyse ($C_{11}H_{30}Si_3$: calculé %, C 53,66; H 12,19; Si 34,15; trouvé %, C 53,32; H 12,02; Si 33,94), spectrométrie de masse (pic moléculaire pour M = 246), infrarouge et RMN [massif des groupes $SiMe_3$ centré à $0{,}08.10^{-6}$ (27 H), doublet centré à $0{,}67.10^{-6}$ (1 H) et triplet à $-0{,}15.10^{-6}$ (2 H)]. Lorsque (II) est mis en solution dans le benzène, on observe deux singulets correspondant aux groupes $SiMe_3$ (intensités relatives : 18 H et 9 H).

Préparation et identification de (III). — Un mélange de 3,6 g de magnésium en poudre (0,15 at-g), 60 g de HMPT, 10 g de vinyltriméthylsilane (0,1 mole), 30 g de triméthyl-

chlorosilane (excès) et $FeCl_3$ en quantité catalytique, est porté à la température de 100° pendant 72 h. Après traitement du milieu réactionnel selon les conditions décrites précédemment, nous obtenons 24,8 g de produit (Rdt 78 %) qui est recristallisé ensuite dans l'éthanol (F 206°).

(III) a été identifié par microanalyse ($C_{14}H_{38}Si_4$: calculé %, C 52,83; H 11,94; Si 35,22; trouvé %, C 52,63; H 11,70; Si 34,97), spectrométrie de masse (pic moléculaire correspondant à M = 318, infrarouge et RMN [singulets à $0{,}10.10^{-6}$ (18 H), $0{,}17.10^{-6}$ (18 H) et $0{,}40.10^{-6}$ (2 H)].

D. CONCLUSION. — Le système Me_3SiCl/Mg/HMPT permet d'orienter la silylation du vinyltriméthylsilane vers la formation d'un dérivé disilicié éthylénique ou de dérivés tri- ou tétrasiliciés saturés.

On peut envisager diverses synthèses à partir de ces composés, dont certaines ont déjà été réalisées au Laboratoire ([18]).

(*) Séance du 14 janvier 1974.

([1]) J. DUNOGUÈS, R. CALAS, N. ARDOIN et C. BIRAN, *J. Organometal. Chem.*, 32, 1971, p. C 31.

([2]) Groupe de recherche de R. Calas (sous presse).

([3]) H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 791.

([4]) G. R. BUELL, R. CORRIU, C. GUÉRIN et L. SPIALTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 7424.

([5]) O. M. NEFEDOV, M. N. MANAKOV et A. D. PETROV, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 154, 1964, p. 395.

([6]) (*a*) V. F. MIRONOV, V. G. GLUKHOVTSEV et A. D. PETROV, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 104, 1955, p. 865; (*b*) A. D. PETROV, V. F. MIRONOV et V. G. GLUKHOVTSEV, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk.*, 1956, p. 461; (*c*) A. D. PETROV. V. F. MIRONOV et D. MASHANTSKER, *Ibid.*, 1956, p. 550; (*d*) V. F. MIRONOV et V. V. NEPOMNINA, *Ibid.* 1961, p. 1795.

([7]) (*a*) J. CUDLÍN et V. CHVALOVSKÝ, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 27, 1962, p. 1658; (*b*) J. CUDLÍN, J. SCHRAML et V. CHVALOVSKÝ, *Ibid.*, 29, 1964, p. 1476; (*c*) J. SCHRAML et V. CHVALOVSKÝ, *Ibid.*, 1970, 35, p. 709.

([8]) R. WEST, *J. Organometal. Chem.*, 3, 1965, p. 314.

([9]) H. BOCK et H. SEIDL, *Ibid.*, 13, 1968, p. 87.

([10]) (*a*) J. NAGY et M. T. VANDORFFY, *Ibid.*, 31, 1971, p. 205; (*b*) G. N. KARTSEV et Y. K. SYRKIN, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, 1960, p. 374; (*c*) R. A. FRIDMAN, S. M. NOSAKOVA, Y. B. KRYUKOV, A. N. BASHKIROV, N. S. NAMETKIN et V. M. VDOVIN, *Ibid.*, 1971, p. 2100.

([11]) M. F. SHOSTAKOVSKII, N. V. KOMAROV, O. G. YAROSH et L. V. BALASHENKO, *Ibid.*, 7, 1971, p. 1478.

([12]) (*a*) D. R. WEYENBERG, L. H. TOPORCER et L. E. NELSON, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 1975; (*b*) D. R. WEYENBERG, L. H. TOPORCER et A. E. BEY, *Ibid.*, 30, 1965, p. 4096; (*c*) D. R. WEYENBERG et L. H. TOPORCER, *Ibid.*, 30, 1965, p. 943; (*d*) D. R. WEYENBERG et L. H. TOPORCER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2843.

([13]) F. W. G. FEARON et J. C. YOUNG, *J. Chem. Soc.*, (B), 1971, p. 272.

([14]) N. DUFFAUT, R. CALAS, P. BOURGEOIS et J. DUNOGUÈS, *Vth international Conference on organometallic Chemistry*, Moscou (août 1971), Abstr. vol. II, p. 337.

([15]) J. DUNOGUÈS (Groupe de Recherche de R. Calas), *Thèse*, Bordeaux, 1973.

([16]) Les spectres RMN ($\delta.10^{-6}$) ont été effectués avec CCl_4 comme solvant et soit le TMS, soit le chloroforme placé à 436 c/s comme référence interne.

([17]) Mme A. Marchand a réalisé et interprété le spectre Raman de (I).

([18]) Groupe de recherche de R. Calas (à paraître).

Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire des Composés organiques
du Silicium et de l'Étain
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Un nouveau type de flavonoïdes : les trihydroxy-*2.5.7 *méthoxy-*3 *flavanones.* Note (*) de Mlles **Marcelle Hauteville, Michèle Chadenson** et M. **Jean Chopin**, présentée par M. Georges Champetier.

La transposition de Baker-Venkataraman des esters aromatiques de l'ω-méthoxyphloracétophénone permet d'accéder à un mélange des deux isomères *cis* et *trans* des trihydroxy-2.5.7 méthoxy-3 flavanones correspondantes qui constituent un type nouveau de flavonoïdes.

Nous avons précédemment [(1), (2), (3)] établi l'existence d'une nouvelle famille de composés, les dihydroxy-2.5 flavanones (II, $R_1 = R_2 = H$) résultant de l'hémicétalisation des dibenzoylméthanes (I, $R_1 = Ar-CO-$, $R_2 = H$) comportant deux hydroxyles phénoliques libres en ortho du même carbonyle, composés obtenus par transposition de Baker-Venkataraman des esters aromatiques des dihydroxy-2.6 acétophénones (I, $R_1 = R_2 = H$, $R_3 = Ar-CO-$).

I

II

(*a*) $R_3 = -CO-C_6H_5$	(*a*) $R_1 = H$, $R_2 = OCH_3$, $R_3 = R_4 = H$
(*b*) $R_3 = -CO-C_6H_4-OCH_3$-4	(*b*) $R_1 = H$, $R_2 = OCH_3$, $R_3 = OCH_3$, $R_4 = H$
(*c*) $R_3 = -CO-C_6H_3-(OCH_3)_2$-3.4	(*c*) $R_1 = H$, $R_2 = OCH_3$, $R_3 = R_4 = OCH_3$

Nous avons cette fois étudié les produits obtenus dans les mêmes conditions à partir des esters benzoïque (I *a*), anisique (I *b*) et vératrique (I *c*) de l'ω-méthoxy chloracétophénone (I, $R_1 = H$, $R_2 = OCH_3$).

Ces produits possèdent des propriétés spectrales conformes à la structure cyclique (II) et non à la structure dicétonique (I, $R_1 = Ar-CO-$, $R_2 = OCH_3$, $R_3 = H$) ou énolique correspondante.

Les spectres dans l'ultraviolet et les déplacements bathochromes par $AlCl_3$ et NaOH sont les mêmes pour les trois produits : λ_{max} 293 nm (log ε # 4,10) avec inflexion à 340 nm (EtOH); 314 nm, inflexion à 370 nm (+$AlCl_3$); 335 nm (+NaOH). Cette identité traduit l'absence de conjugaison entre les noyaux aromatiques, ce qui exclut la présence de la forme énolique de β-dicétone.

Le spectre infrarouge (KBr) ne présente qu'une seule bande carbonyle à 1 648 cm^{-1} (carbonyle chélaté) dans les trois cas, ce qui exclut la structure dicétonique.

Le spectre de RMN (60 MHz) dans l'acétone deutériée à −60°C montre la présence dans chaque cas d'un mélange des isomères *cis* et *trans* de la forme cyclique (II), dans lesquels l'hydroxyle en 2 est axial comme dans les hydroxy-2 flavanones. Cet hydroxyle apparaît en effet sous forme de deux signaux, un singulet ($\delta_{TMS} \cdot 10^{-6}$: 7,21 à 7,48) correspondant à l'isomère prépondérant (environ 66 %) dans lequel l'hydroxyle en 2 et le méthoxyle en 3 sont en position *trans* diaxiale, et un doublet (7,05 à 7,31; J : 2 Hz)

correspondant à l'isomère *cis* (environ 34 %) dans lequel la position axiale de l'hydroxyle en 2 et de l'hydrogène en 3 se traduit par un couplage à longue distance déjà observé dans les hydroxy-2 flavanones ([4]). Ce couplage se retrouve dans le signal de l'hydrogène axial en 3 qui apparaît comme un doublet (J : 2 Hz) entre 4,58 et 4,63 tandis que l'hydrogène équatorial en 3 de l'isomère *trans* est un singulet compris entre 3,63 et 3,71.

Le méthoxyle axial en 3 de l'isomère *trans* donne un singulet entre 3,20 et 3,22, le méthoxyle équatorial en 3 de l'isomère *cis* un singulet entre 3,31 et 3,36. Clark-Lewis [([5]), ([6])] a déjà observé que le méthoxyle axial en 3 des méthoxy-3 flavanones *cis* apparaît à champ plus fort que le méthoxyle équatorial en 3 des isomères *trans*.

La présence des deux isomères *cis* et *trans* des hydroxy-2 méthoxy-3 flavanones se traduit en outre par le dédoublement des singulets dus aux protons H-6,8 d'une part, à l'hydroxyle en 5 d'autre part, et l'on retrouve le même rapport d'isomères par intégration.

A température ordinaire, les signaux de l'hydroxyle en 2 s'étalent à champ plus fort et l'hydrogène axial en 3 ne donne plus qu'un singulet élargi, mais le spectre ne présente pas de nouveaux signaux et le rapport des isomères *cis* et *trans* n'est pas sensiblement modifié.

Cependant, la chromatographie en couche mince de chacun de ces mélanges d'isomères nous a toujours donné une seule tache, quels que soient le système de solvants et le support utilisés.

Les tentatives de séparation des isomères par cristallisation fractionnée n'ont donné aucun résultat, le même spectre de RMN étant toujours obtenu à partir des cristaux qui présentent un point de fusion peu net : F 175-180°C pour (II *a*), 178-180°C pour (II *b*) et 215-220°C pour (II *c*) (déshydratation).

La déshydratation acide totale du mélange conduit uniquement à la méthoxy-3 flavone correspondante. Dans l'espoir d'éliminer sélectivement l'isomère *cis* (OH-2 et H-3 *trans* diaxiaux) par déshydratation ménagée, nous avons étudié le spectre de RMN du produit après déshydratation partielle, mais nous avons retrouvé les mêmes proportions d'isomères *cis* et *trans*. L'interconversion des deux isomères doit donc être extrêmement facile par l'intermédiaire de la forme dicétonique ouverte et la composition observée doit être celle du mélange en équilibre.

Il est intéressant de noter à cet égard que le rapport des isomères méthoxy-3 axial : méthoxy-3 équatorial est égal à 2 : 1 dans nos mélanges au lieu de 1 : 2 dans les mélanges en équilibre des isomères *cis* et *trans* des méthoxy-3 flavanones ([6]), par suite du remplacement de l'hydrogène en 2 par un hydroxyle.

Les spectres de masse de (II *a*), (II *b*) et (II *c*) présentent le même schéma de fragmentation, caractérisé par l'importance des pics ($M-H_2O$) et ($M-H_2O-H$) par rapport au pic moléculaire, traduisant la déshydratation thermique en méthoxy-3 flavones, facilitée par l'apport de méthoxyles sur le phényle latéral. Le pic ($M-OH$) caractéristique des hydroxy-2 flavanones est ici nettement plus faible que le pic ($M-H_2O$), et on observe dans tous les cas un pic ($M-CH_3OH$). Les spectres restent dominés par les pics ($A+1$) et C (pic de base) de Audier ([7]).

En conclusion, les résultats obtenus montrent que les dibenzoylméthoxyméthanes comportant deux hydroxyles libres en ortho du même carbonyle existent eux aussi sous la forme d'hémicétals cycliques du type dihydroxy-2.5 méthoxy-3 flavanone.

Aucun composé de ce type n'avait encore été décrit, mais il est à noter que Hösel et Barz ([8]) ont attribué la structure de trihydroxy-2.3.5 flavanones aux produits formés par hydratation enzymatique de la double liaison 2.3 de certains flavonols.

Nous avons constaté que l'hydratation de la double liaison 2.3 de la dihydroxy-5.7 méthoxy-3 flavone (méthyl-3 galangine) par chauffage au reflux de la pyridine en présence de potasse anhydre s'effectuait beaucoup plus aisément que celle de la dihydroxy-5.7 flavone (chrysine) et donnait naissance au produit (II *a*). La présence d'un méthoxyle en 3 favorise donc considérablement l'hydratation de la double liaison 2.3 du noyau flavonique.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) M. Chadenson, M. Hauteville et J. Chopin, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1291.
(2) M. Hauteville, M. Chadenson et J. Chopin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1781.
(3) M. Hauteville, M. Chadenson et J. Chopin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1784.
(4) M. Chadenson, M. Hauteville et J. Chopin, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1972, p. 107.
(5) J. W. Clark-Lewis, *Austral. J. Chem.*, 21, 1968, p. 2059.
(6) J. W. Clark-Lewis, R. W. Jemison et V. Nair, *Austral. J. Chem.*, 21, 1968, p. 3015.
(7) H. Audier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2892.
(8) *Biochim. Biophys. Acta*, 261, 1972, p. 294.

Laboratoire de Chimie biologique,
U. E. R. de Chimie-Biochimie,
Université Claude Bernard, Lyon I,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse de la* N, N-*diméthylamino-7 5 H-phénanthridone-6* (1). Note (*) de MM. **Jean-Paul Brouard**, **Anastase Michailidis** et **Albert Resplandy**, présentée par M. Roger Heim.

La voie, apparemment évidente, consistant à passer en trois étapes de l'acide benzyl-5 5 *H*-phénanthridone-6 carboxylique-7 au composé recherché, s'est avérée d'une rentabilité dérisoire. En revanche, le carbamate cyclique obtenu en traitant selon Schmidt cet acide débenzylé constitue un produit de départ particulièrement approprié.

Au cours d'une étude sur les analogues structuraux phénanthridiniques d'alcaloïdes et autres principes actifs aminés, en prenant la gramine (I) comme molécule de référence, nous avons envisagé la synthèse de la N, N-diméthylamino-7 5 *H*-phénanthridone-6 (II *a*).

I II III

II (*a*) R = H.
II (*b*) R = $CH_2—C_6H_5$.

III (*a*) R = H; R′ = COOH.
III (*b*) R = $CH_2—C_6H_5$; R′ = COOH.
III (*c*) R = $CH_2—C_6H_5$; R′ = NH—CO—OCH_3.
III (*d*) R = $CH_2—C_6H_5$; R′ = NH_2.

Étant donné que nous disposions d'acide 5 *H*-phénanthridone-6 carboxylique-7 (III *a*) (2), à première vue il semblait possible d'accéder à la molécule cherchée en deux étapes : remplacement du groupement carboxyle en 7 par un groupement amino suivant Hofmann ou Schmidt, puis méthylation. Il nous fallait cependant bloquer au préalable le groupement lactame pour éviter une méthylation à ce niveau, d'autant que l'on pouvait craindre la formation simultanée des dérivés N-méthyle et O-méthyle en raison de l'équilibre tautomérique ci-après, ainsi que nous l'avons déjà exposé (3).

Or, l'avant-dernière étape de la synthèse de (III *a*) correspond au dérivé benzylé en 5 (III *b*), qui allait être notre produit de départ.

Une étude, effectuée sur (III *a*) (3), nous avait montré qu'on peut passer sans difficulté majeure au dérivé aminé en 7 par action de l'acide azothydrique selon Schmidt. Ce procédé s'est toutefois avéré inapplicable à l'acide benzyl-5 5 *H*-phénanthridone-6 carboxylique-7, car lorsqu'on opère en milieu sulfurique concentré on ne provoque pas d'autre effet que la sulfonation du benzyle et lorsqu'on diminue la concentration de l'acide le produit de départ reste inaltéré. De semblables sulfonations ont déjà été observées (4), de même

qu'une chute brutale de rendement de la réaction de Schmidt lorsque le titre de l'acide diminue ([5]). Quoiqu'il en soit, nous avons dû renoncer à cette voie.

En revanche, on prépare quantitativement l'amide de (III *b*), F 260°C (EtOH); *m*/*e* : 238; $C_2H_{16}N_2O$.

Analyse : calculé %, C 76,81; H 4,91; N 8,53; trouvé %, C 76,69; H 5,02; N 8,45.

Infrarouge : ν_{max}^{KBr} = 3 220, 3 130, 1 630 et 1 495 cm^{-1}.

Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} = 235, 242, 263, 315, 328 et 343 nm.

Puis, par réaction de Hofmann effectuée en milieu méthanolique, on passe au méthyl-uréthanne (III *c*), F 173°C (EtOH); *m*/*e* : 338; $C_{22}H_{18}N_2O$.

Analyse : calculé %, C 73,73; H 5,06; N 7,82; trouvé %, C 73,90; H 5,03; N 7,76.

Infrarouge : ν_{max}^{KBr} = 3 300, 3 030, 2 990, 1 740, 1 659 et 1 580 cm^{-1}.

Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} = 304, 328, 344 et 360 nm.

Cet uréthanne est détruit dans une solution glycolique de potasse portée à reflux. L'amino-7 benzyl-5 5 *H*-phénanthridone-6 (III *d*), formée est séparée par addition d'eau au milieu réactionnel, dissoute dans l'éther et pur[illegible] à l'état de chlorhydrate, F 153°C (éther); *m*/*e* : 336; $C_{20}N_{16}H_2O$, ClH.

Analyse : calculé %, C 71,33; H 5,05; N 8,32; Cl 10,53; trouvé %, C 71,18; H 5,25; N 8,52; Cl 10,36.

Infrarouge : ν_{max}^{KBr} = 3 320, 2 900, 2 520, 1 620 et 1 450 cm^{-1}.

Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} = 296, 317 et 365 nm.

En faisant agir un excès de ICH_3 sur (III *d*) sodé dans le HMPT on aboutit à la benzyl-5 N, N-diméthylamino-7 5 *H*-phénanthridone-6 (II *b*), F 168°C (EtOH/benzène); *m*/*e* : 328; $C_{22}H_{20}N_2O$.

Analyse : calculé %, C 80,46; H 6,14; N 8,53; trouvé %, C 80,19; H 6,10; N 8,50.

Infrarouge : ν_{max}^{KBr} = 3 250, 2 850, 1 630, 1 580, 1 500 et 1 470 cm^{-1}.

Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} = 298, 322, 338 et 370 nm.

RMN : singulet centré à $5{,}66.10^{-6}$ $\left(6 \text{ protons de } N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right)$; singulet centré à $5{,}66.10^{-6}$ (2 protons de $CH_2-C_6H_5$); massif de 12 protons aromatiques au-delà de 7.10^{-6}.

Les difficultés ont surgi au dernier stade lorsque nous avons voulu débenzyler (II *b*) par le sodium dans l'ammoniac liquide. Nous savions que cette debenzylation peut s'accompagner de la formation des deux isomères hexahydrogénés en 7, 8, 9, 10, 6 *a*, 10 *a*, (IV) et (IV *bis*) [([2]), ([6])].

IV

IV bis

Dans nos précédentes synthèses nous avions pu éviter ou fortement limiter cette réaction secondaire dont nous apprécions l'importance par spectrographie de RMN d'après la

grandeur des signaux imputables aux protons en 7, 8, 9, 10, 6 *a* et 10 *a* qui apparaissent entre 1 et $3{,}5.10^{-6}$. Avec la benzyl-5 N, N-diméthylamino-7 5 *H*-phénanthridone-6 la formation de dérivés hexahydrohydrogénés a toujours prédominé au cours de toutes nos tentatives et nous n'avons réussi à obtenir par cristallisation fractionnée que quelques milligrammes d'un produit, F 210-218°C; *m/e* : 238, dont les données spectrales correspondent à la constitution de la N, N-diméthylamino-7 5 *H*-phénanthridone-6.

Infrarouge : ν_{max}^{KBr} = 2 880, 2 820, 1 640 et 1 590 cm^{-1}.

Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} = 298, 322, 338 et 370 nm.

RMN : singulet centré à $3{,}09.10^{-6}$ (6 protons de $N(CH_3)_2$); massif de 7 protons aromatiques au-delà de 7.10^{-6}.

La voie qui semblait la plus directe et la moins aléatoire conduisant ainsi à un rendement dérisoire, nous avons cherché à tirer profit du carbamate cyclique de l'acide 5 *H*-phénanthridone-6 carboxylique-7 (V) que nous avions fortuitement obtenu ([3]). En effet, ce carbamate pouvant être réduit par H_4LiAl en N-méthylamino-7 5 *H*-phénanthridone-6 (VI) ([3]), il nous suffisait de méthyler l'azote du cycle D avant d'effectuer la réduction.

A B C D N-H C=O N O V H₄ Li AL N H CH₃ N OH ICH₃ Na-HMPT VI N-CH₃ C=O N O VII N H CH₃ N O H H₄ Li Al N CH₃ CH₃ N OH N CH₃ CH₃ N O H

Cette méthylation du carbamate a été réalisée dans le HMPT en faisant agir ICH_3 sur son dérivé sodé. Le produit méthylé (VII) a été isolé par addition d'eau, F 264°C, et sa constitution confirmée par le spectre infrarouge (atténuation presque totale de l'absorption vers 3 000 cm^{-1}, bande à 1 740 cm^{-1} du groupement carbamate). Par réduction classique avec H_4LiAl, on accède finalement à la N, N-diméthylamino-7 5 *H*-phénanthridone-6, F 220° (éthanol); *m/e* : 238; $C_{15}H_{14}N_2O$.

Analyse : calculé %, C 75,60; H 5,75; N 11,80; trouvé %, C 75,50; H 5,93; N 11,80.

Données spectrales (infrarouge, ultraviolet et de RMN) identiques à celle du produit préparé en petite quantité par la première voie.

Le carbamate cyclique a été obtenu avec un rendement de 67 % et la méthylation s'est effectuée avec un rendement de 83 %. Nous n'avons obtenu que 28 % de la théorie pour la réduction car nous n'avons opéré que sur des quantités trop faibles, de l'ordre de quelques décigrammes; une amélioration très sensible de ce rendement peut donc être attendue.

A noter qu'un certain nombre de substituants peuvent être greffés sur l'azote du cycle D et que l'hydrogénation des composés ainsi obtenus constitue un procédé univoque pour accéder à des molécules du type (VIII) dans lequel R est un radical susceptible d'une grande diversité.

R
N
CH_3
N
O
H VIII

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) Travail effectué en coopération avec la D. R. M. E.

(2) A. Resplandy, A. Michailidis et J. P. Brouard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 781.

(3) A. Michailidis, J.-P. Brouard et A. Resplandy, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 69.

(4) H. Wolff dans R. Adams et coll., *Organic Reactions*, III, J. Wiley, New York, 1947, p. 314.

(5) L. H. Briggs, G. C. de Atl et S. R. Ellis, *J. Chem. Soc.*, 1942, p. 61.

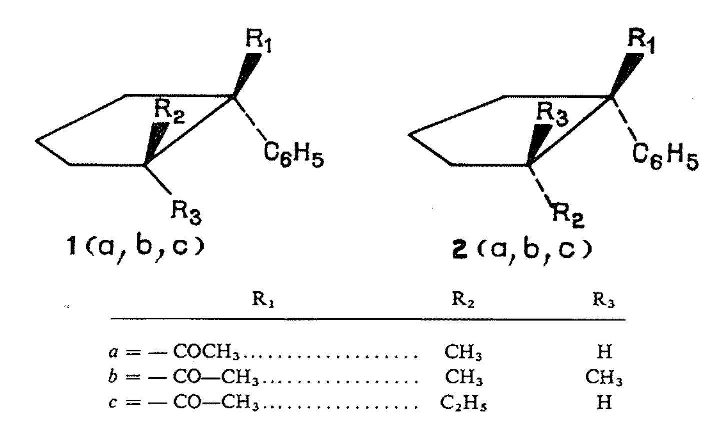
(6) A. Michailidis, J.-P. Brouard et A. Resplandy, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 961.

Laboratoire de Chimie appliquée aux Corps organisés,
Muséum national d'Histoire naturelle,
63, *rue de Buffon,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Application à des déterminations de configurations des déplacements chimiques induits par les sels d'europium III.* Note (*) de M. **Jean-Marc Fabre**, Mme **Éliane Torreilles** et M. **Louis Giral**, transmise par M. Max Mousseron.

Ce travail constitue un nouvel exemple de détermination de la configuration d'acétylcyclopentanes et de cyclohexanones différemment substituées par utilisation de sels de terres rares.

L'intérêt de la détermination de la structure des cétones **1** *a* et **1** *b* a été mis en évidence dans un article précédent [1]. Pour apporter une preuve supplémentaire aux déductions faites à partir des spectres de RMN de ces composés [1], nous avons utilisé la méthode des déplacements chimiques induits par les sels de terres rares [2], en particulier le chélate d'europium III de la diméthyl-2.2 heptafluoro-6.6.7.7.8.8.8 octanedione-3.5, Eu $(FOD)_3$. Nous rappelons que ces déplacements sont dus à un échange rapide entre le substrat sous forme libre et le substrat complexé avec le réactif lanthanidique [3].



	R_1	R_2	R_3
a =	— $COCH_3$	CH_3	H
b =	— CO—CH_3	CH_3	CH_3
c =	— CO—CH_3	C_2H_5	H

En nous basant sur les travaux de Demarco et coll. [4], nous avons évalué ΔEu ($\Delta Eu = \delta CDCl_3 - \delta_{Eu}^{n=1}$) pour certains protons des composés **1** *a* et **2** *a*. $\delta CDCl_3$, $\delta_{Eu}^{n=1}$ mesurent le déplacement chimique, par rapport à une même référence et dans un même solvant, le deutériochloroforme $CDCl_3$, d'un proton donné du substrat considéré respectivement lorsqu'il est à l'état libre et complexé, le rapport molaire substrat réactif étant alors égal à l'unité. (Toutes les mesures RMN ont été effectuées avec un appareil « Varian A 60 ».)

Un des critères d'identification des composés **1** *a* et **2** *a* repose [1] sur la différence de position du signal des protons du groupement R_2. Le déplacement chimique aux champs les plus élevés a été attribué au groupement R_2 du dérivé cétonique **2** *a*, à cause de l'effet de blindage qu'il subit de la part du groupement phényle adjacent. Ce radical R_2 qui occupe la position *trans* par rapport au groupement cétonique R_1 dans la molécule **2** *a* devrait être moins sensible à l'influence du réactif paramagnétique utilisé que le groupement R_2 du dérivé **1** *a*. En effet la dépendance de l'induction magnétique produite par les sels d'europium avec la distance proton-atome métallique est bien établie [4] et nous pouvons également supposer que les complexes **1** *a* : Eu $(FOD)_3$ et **2** *a* : Eu $(FOD)_3$

sont de même stœchiométrie, dans les conditions expérimentales que nous avons choisies à savoir que les rapports substrats : réactif considérés sont les mêmes pour tous les composés étudiés (5).

TABLEAU

Composés	ΔEu (4) des protons des radicaux suivants (10^{-6}) R₁		R₂	R₃
1 *a*	—11,92		—9,0	—10
2 *a*	—13,5		—4,7	—13,2
1 *b*	—13,2		—8,9	—5,4
1 *c*	–	CH_2—CH_3 (*)	—6,2	–
2 *c*	–	CH_2—CH_3 (*)	—2,9	

(*) ΔEu du groupement méthyle.

Le tableau montre qu'en effet le ΔEu du groupement R_2 de **1** *a* est supérieur en valeur absolue à celui de R_2 de **2** *a* et pour les mêmes raisons, que le proton R_3 de **1** *a* est moins déplacé vers les champs faibles que ne l'est le proton R_3 de **2** *a*. Ces résultats sont corroborés par ceux obtenus pour la cétone **1** *b*, comme l'indiquent les valeurs de ΔE obtenues pour les groupements méthyle de ce dérivé (tableau). Dans le cas des diastéréoisomères **1** *c* et **2** *c* seuls les signaux des groupements méthyle permettent une bonne mesure des déplacements chimiques induits par le sel d'europium dans la zone de concentration que nous avons testée. Nous avons attribué la configuration **1** *c* à celui pour lequel le groupement méthyle du radical $R_2 = C_2H_5$ est le plus sensible à la présence du réactif utilisé, c'est-à-dire celui pour lequel $\Delta Eu = 6{,}2.10^{-6}$. $\Delta Eu = -2{,}9.10^{-6}$ correspond donc au groupement méthyle du radical R_2 du dérivé **2** *c*.

Enfin l'étude de l'influence du réactif Eu $(FOD)_3$ appliquée à deux cyclohexanones **3** et **4** nous a conduits à préciser leur configuration. En effet, la comparaison de leurs spectres de RMN avec celui de la triméthyl-2.2.6 cyclohexanone (6) pris tous trois en utilisant le même solvant, jointe aux résultats obtenus (7) par la méthode dite « d'effets de solvants » appliquée aux entités **3** et **4** permet de les schématiser comme suit :

CH_3, O, CH_3, C_6H_5, H — **3**

CH_3, O, CH_3, C_6H_5, CH_3 — **4**

C'est ainsi que nous avons noté que sur le composé **3**, Eu $(FOD)_3$ induit des déplacements chimiques comparables sur les groupements CH_3 ($\Delta Eu = -9{,}6$ et $10{,}0.10^{-6}$ pour les radicaux méthyle respectivement en position 2 et 6). Ceci implique qu'ils sont à des distances équivalentes du noyau du lanthanide. Quant à la valeur $\Delta Eu = -13{,}8.10^{-6}$ obtenue pour l'hydrogène axial en position 2, elle est à rapprocher de celle ($\Delta Eu = -14{,}1.10^{-6}$) publiée par Belanger et coll. (8) pour l'hydrogène axial en position 6 de la diméthyl-2.2 *t*-butyl-4 cyclohexanone et ceci en utilisant la même méthode (4) que nous.

De même dans le cas de la cétone **4** les valeurs ΔEu que nous avons notées pour ses substituants méthyle sont compatibles avec la configuration précédemment schématisée pour ce dérivé. Ainsi les groupements CH_3 équatoriaux sont également déblindés par le chélate d'europium. Les valeurs $\Delta Eu = -4{,}3$ et $-4{,}6.10^{-6}$ correspondant respectivement à ces radicaux en position 2 et 6 sont plus élevées que celle ($\Delta Eu = -3{,}2.10^{-6}$) déterminée pour le groupement méthyle axial lié à l'atome de carbone 2. Ces différents résultats concordent également avec ceux obtenus récemment par Shapiro et coll. ([9]) à propos de phényl-5 cyclohexanones substituées ou non en position 3 et 5 par des radicaux CH_3. Toutefois la différence de l'ordre de grandeur des ΔEu obtenus pour les deux cyclohexanones que nous avons considérées semble indiquer des conformations différentes pour les entités **3** et **4**. L'accroissement du nombre et de la taille des substituants doit entraîner des distorsions différentes de la forme chaîse de leur cycle respectif. Nous poursuivons nos travaux pour préciser ce dernier point.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

(1) J. M. Fabre, B. Calas et L. Giral, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4285.
(2) C. C. Hinckley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5160.
(3) J. Bouquant et J. Chuche, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 2337.
(4) P. V. Demarco, T. K. Elzey, R. B. Lewis et E. Wenkert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5734.
(5) B. L. Shapiro et M. D. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 8185.
(6) M. Fetizon, J. Gore, P. Lazlo et B. Waegell, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 4048.
(7) Résultats à paraître.
(8) P. Belanger, C. Freppel, D. Tizane et J. C. Richer, *Chem. Comm.*, 1971, p. 266.
(9) B. L. Shapiro, M. D. Johnston Jr et M. J. Shapiro, *Org. Magn. Resonance*, 5, 1973, p. 21.

Laboratoire de Chimie structurale organique,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
place Eugène-Bataillon,
34060 *Montpellier-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la diffusion de l'oxygène dans le zirconium à* 1100°C.

Note (*) de MM. **Michel Dechamps, Zdeněk Čochnář** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des échantillons de zirconium oxydés thermiquement à 1100°C sous oxygène pur ont subi ensuite des recuits de diffusion sous vide à la même température. Les résultats concernant les cinétiques de croissance et (ou) de décroissance des différentes phases sont présentés. Ils permettent de déterminer les coefficients de diffusion de l'oxygène à 1 100°C en phase α : $D_\alpha = 2{,}83.10^{-8}\ cm^2.s^{-1}$, et en phase β : $D_\beta = 1{,}75.10^{-6}\ cm^2.s^{-1}$.

On sait que lors de l'oxydation thermique du zirconium, il y a compétition entre deux phénomènes ([1]) :

— la constitution d'une couche superficielle de zircone ZrO_2;

— la dissolution d'oxygène dans le zirconium sous-jacent.

La cinétique de dissolution de l'oxygène dans le zirconium et de croissance de la couche de zircone permettent alors d'obtenir des informations sur la diffusion de l'oxygène dans les phases α et β du zirconium ainsi que dans la zircone ([2]).

Nous avons cherché à vérifier les résultats obtenus en ce qui concerne la diffusion de l'oxygène dans le métal, en étudiant la dissolution d'une couche de zircone formée à la surface d'échantillons de zirconium.

Pemsler ([3]) et Misch ([4]) ont déjà utilisé une telle méthode en vue notamment d'étudier l'anisotropie de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α entre 400 et 600°C. La couche d'oxyde était formée par oxydation anodique et la température de dissolution limitée à 600°C.

Dans notre cas, la couche de zircone superficielle est obtenue par oxydation à 1 100°C (60 s) sous pression atmosphérique d'oxygène et les expériences de dissolution sont entreprises à la même température en maintenant les échantillons sous 10^{-6} Torr.

Les caractéristiques des échantillons après oxydation sont les suivantes :

— épaisseur de zircone : 19 ± 0,5 μm;

— épaisseur de la zone α stabilisée : 20 ± 1 μm;

— gain de masse total : 3,40 mg.cm^{-2}.

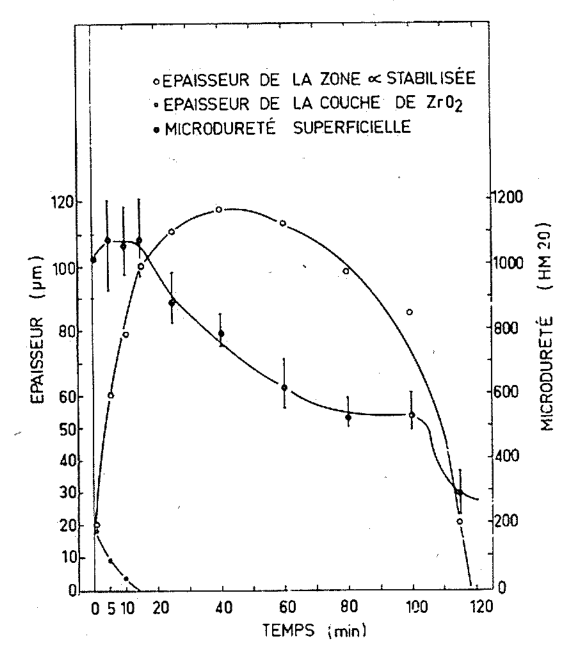
A l'issue du traitement de diffusion sous vide, les échantillons font l'objet d'examens par microdureté, diffraction X et micrographie en vue de déterminer l'évolution de la répartition de l'oxygène en fonction de la durée du recuit.

Sur la figure, nous avons reporté l'évolution de la dureté de la surface initialement oxydée, de l'épaisseur de la couche α stabilisée et de l'épaisseur de la couche de zircone en fonction de la durée du recuit de diffusion. Dans un premier temps, la couche de zircone se résorbe tandis qu'augmente l'épaisseur de la zone α et que la dureté superficielle s'accroît légèrement. Puis l'épaisseur de la zone α continue à croître, en dépit de la résorption totale de la zircone, et passe par un maximum après 40 mn de recuit sous

vide. Enfin, on assiste à la résorption de la zone α, tout l'oxygène passant en solution solide dans le zirconium β.

Ces résultats permettent de préciser par extrapolation la durée des recuits nécessaires pour résorber d'une part la couche de zircone : 14 ± 1 mn, d'autre part la phase α stabilisée par l'oxygène : 117 ± 2 mn.

Durant la première période, l'épaisseur de zircone est une fonction décroissante linéaire de la racine carrée du temps. La décroissance parabolique de l'épaisseur du film laisse supposer que le phénomène déterminant la vitesse de dissolution est la



Microdureté superficielle et épaisseurs des couches de zircone et de zirconium α stabilisé par l'oxygène en fonction de la durée du recuit de diffusion sous vide à 1 100°C.

diffusion de l'oxygène dans le métal et non la vitesse de transfert de l'oxygène à l'interface métal-oxyde qui supposerait une cinétique de décroissance linéaire. De même, durant cette période, la cinétique de croissance de la zone α est parabolique. Ce résultat appelle les mêmes commentaires en ce qui concerne le rôle limitatif de la diffusion de l'oxygène en phase β.

On pourrait également espérer observer une décroissance parabolique de l'épaisseur de la zone α stabilisée par l'oxygène, à condition de faire un décalage d'origine dans l'échelle des temps, or il n'en est rien.

Ceci tient à ce que, dans le premier cas, à une « consommation » d'oxygène proportionnelle à $\sqrt{t}$ correspondra une cinétique de décroissance parabolique de l'épaisseur de l'oxyde, ce dernier étant quasiment stœchiométrique. Dans le deuxième cas, au contraire, la cinétique de décroissance de la zone α est plus difficile à déterminer *a priori* car l'étude des profils de microdureté semble mettre en évidence une diminution consi-

dérable du gradient de concentration en oxygène dans la phase α, après disparition de ZrO_2, mais avant que ne débute la résorption véritable de la phase α ($14 < t < 40$ mn). La variabilité des conditions aux limites, en particulier de la concentration en oxygène à l'interface métal-atmosphère, suivant des lois inconnues rend malaisée toute tentative tendant à prévoir la cinétique de décroissance de l'épaisseur de la zone α.

En terme de diffusion, la résolution mathématique du problème dans son intégralité est difficile, du fait notamment de conditions de concentration variables aux interfaces aux divers stades de l'avancement de la réaction. Il est cependant possible d'exploiter simplement nos résultats en considérant séparément les deux périodes durant lesquelles subsistent d'une part une couche de zircone et d'autre part une zone α stabilisée.

1. Sous certaines conditions, le premier cas peut se réduire à un problème de diffusion en milieu semi-infini avec une interface mobile (l'interface α/β), problème résolu par Dankwert [(5), (6)]. Ce modèle coïncidera avec notre expérience à l'instant précis où finira de disparaître la couche de zircone, sous réserve de considérer cette dernière comme un réservoir d'oxygène chargé de maintenir à saturation (30 at. %) la concentration en oxygène de la solution solide Zr_α-O à l'interface ZrO_2/Zr et de supposer réalisé à chaque instant l'équilibre du profil de diffusion de l'oxygène dans le zirconium.

Dans ces conditions, la concentration en oxygène de la solution solide α, à l'abscisse x, soit $c_\alpha(x)$, s'exprime par

$$c_\alpha(x) = c_\alpha(0)\,\mathrm{erf}\,c\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}}\right), \tag{1}$$

où $c_\alpha(0)$ désigne la concentration à saturation, D_α le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α, erf c le complément à 1 de la fonction erreur et t le temps de diffusion.

La masse d'oxygène en solution dans la phase α est

$$M_\alpha = \int_0^x c_\alpha(x)\,dx = 2\,c_\alpha(0)\sqrt{\frac{D_\alpha t}{\pi}}\left\{1-\exp\left(-\frac{x^2}{4D_\alpha t}\right)+\frac{x\sqrt{\pi}}{2\sqrt{D_\alpha t}}\,\mathrm{erf}\,c\,\frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}}\right\}. \tag{2}$$

On peut de même exprimer la masse d'oxygène en solution dans la phase β, soit M_β :

$$M_\beta = 2\,c_\beta(x)\sqrt{\frac{D_\beta t}{\pi}}\left\{\exp\left(-\frac{x^2}{4D_\beta t}\right)-\frac{x\sqrt{\pi}}{2\sqrt{D_\beta t}}\,\mathrm{erf}\,c\,\frac{x}{2\sqrt{D_\beta t}}\right\}. \tag{3}$$

L'équation (1) permet de calculer D_α, l'équation (2) la quantité M_α et par différence entre le gain de masse total et M_α, de parvenir à M_β. Par résolution graphique ou calcul numérique l'équation (3) permet alors de déterminer D_β.

En appliquant cette méthode, nous trouvons

$$D^{1100^\circ C} = 2{,}83.10^{-8}\ \mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1} \qquad \text{et} \qquad D_\beta^{1100^\circ C} = 1{,}86.10^{-6}\ \mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1}.$$

2. Le deuxième cas, très simple, pourra se réduire à un problème de diffusion en milieu semi-infini avec une concentration superficielle constante $c_\beta(0)$, à condition de considérer la phase α comme un réservoir d'oxygène chargé de maintenir constante la concentration d'oxygène $c_\beta(0)$.

La concentration à l'abscisse x est

$$c_\beta(x) = c_\beta(0)\,\mathrm{erf}\,c\,\frac{x}{2\sqrt{D_\beta T}}.$$

Par intégration de cette équation, on obtient la masse d'oxygène ayant diffusé au temps t dans la phase β :

$$M_\beta = 2\,c_\beta(0)\sqrt{\frac{D_\beta t}{\pi}},$$

M_β doit être égal à la masse totale d'oxygène capté par l'échantillon à l'instant précis où disparaîtra la zone α, soit au bout de 117 mn. Tout calcul fait, nous trouvons :

$$D_\beta^{1100^\circ C} = 1{,}65.10^{-6}\ \mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1}.$$

Plusieurs conclusions peuvent se dégager de cette étude préliminaire.

1. Les hypothèses habituellement posées concernant la rapidité de la diffusion aux interfaces et le rôle déterminant joué par la diffusion de l'oxygène aussi bien en phase α qu'en phase β sont vérifiées.

2. La valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène en phase α déterminée par cette méthode est en très bon accord avec la plupart des résultats publiés.

3. Les deux valeurs calculées de $D_\beta^{1100^\circ C}$ sont en bon accord entre elles, mais la dispersion des valeurs publiées ne permet pas de porter un jugement définitif sur leur exactitude.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) C. J. Rosa, *J. Less Com. Met.*, 16, n° 3, 1968.
(2) J. Debuigne, *Métaux, Corrosion, Industrie*, n°s 499, 501 et 502, 1967.
(3) J. P. Pemsler, *J. Electrochem. Soc.*, 105, n° 6, 1958, p. 315.
(4) R. D. Misch, *Acta Met.*, 5, n° 179, 1957.
(5) P. V. Danckwert, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950.
(6) J. Cranck, *The Mathematics of diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1957.

M. D. et P. L. :
Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S.,
15, rue Georges-Urbain,
94400 Vitry-sur-Seine;
Z. Č. :
Aadémie Tchécoslovaque des Sciences,
Institut de Recherches des Métaux,
Zizkova 22,
Brno, Tchécoslovaquie.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Évolution du module de Young des verres démixés suivant leur texture.* Note (*) de M[lle] **Paule Refouvelet** et M. **Jerzy Zarzycki**, transmise par M. Ivan Peychès.

Le module de Young des verres du système SiO_2-B_2O_3-K_2O qui présente une séparation de phase verre-verre décroît régulièrement lorsque par suite du mûrissement d'Ostwald la taille des domaines résultant de la démixtion croît de 400 à 1500 Å.

Ceci montre que les estimations du module de Young de tels matériaux fondées simplement sur le rapport volumique des phases sont insuffisantes et que la texture intervient. Expérimentalement, les modules se placent bien dans les limites de Voigt et Reuss, mais presque toujours en dehors des limites (plus étroites) de Hashin et Shtrikman.

Si de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des modifications des propriétés des verres démixés et des vitrocéramiques en fonction des traitements thermiques, les corrélations entre les propriétés mécaniques et la *texture* de ces matériaux sont pratiquement inexistantes. Et pourtant le phénomène de séparation de phases dans les verres fournit un moyen extrêmement commode de synthèse des matériaux diphasiques dont la texture peut être étroitement contrôlée et qui sont susceptibles de servir de modèles pour l'étude des systèmes diphasiques en général.

Dans la présente Note, nous nous sommes proposé d'étudier la dépendance du module de Young de la taille des domaines résultant de la démixtion pour une série de verres du système SiO_2-B_2O_3-K_2O. Ce système qui comporte une lacune de miscibilité fournit des verres présentant une grande résistance à la dévitrification, ce qui permet d'étudier le phénomène de démixtion à l'état pur, sans cristallisation parasite. Il a été peu étudié jusqu'à présent.

Préparation des échantillons. — Les compositions des verres étudiés (tableau) correspondent au joint (SiO_2)-(5 B_2O_3, K_2O) du diagramme ternaire (ils sont donnés en pour-cent molaires).

Tableau

N° du verre	SiO_2	B_2O_3	K_2O
1	40	50	10
2	50	41,66	8,33
3	60	33,33	6,66

Les verres ont été fondus en creuset de platine à partir du sable de Fontainebleau, anhydride borique et carbonate de potassium qualité « R. P. » et affinés vers 1 300-1 400°C pendant 3 h avant coulée sur une plaque refroidie. Les échantillons ont subi un recuit sommaire avant découpe et polissage.

Le traitement thermique permet de développer dans ces verres la séparation de phases détectable dans les stades avancés par une opalescence prononcée. La température des traitements choisie pour cette étude était de 565°C, leur durée variant de 10 mn à 3 h.

Caractérisation de la texture. — La texture des échantillons a été caractérisée par microscopie électronique utilisant la méthode des répliques carbone-platine après une légère attaque à l'acide chlorhydrique à 5 % pendant 15 s. Les répliques sont décolées dans une solution d'acide fluorhydrique à 5 %.

Les micrographies présentent un faciès de démixtion classique avec un degré d'interconnectivité élevé [1].

Les dimensions et les fractions volumiques des phases ont été obtenues graphiquement par la méthode statistique des intercepts à partir des séries de micrographies.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans les figures 1 *a* et *b*. La figure 1 *a* montre que les verres étudiés subissent bien le phénomène de mûrissement d'Ostwald,

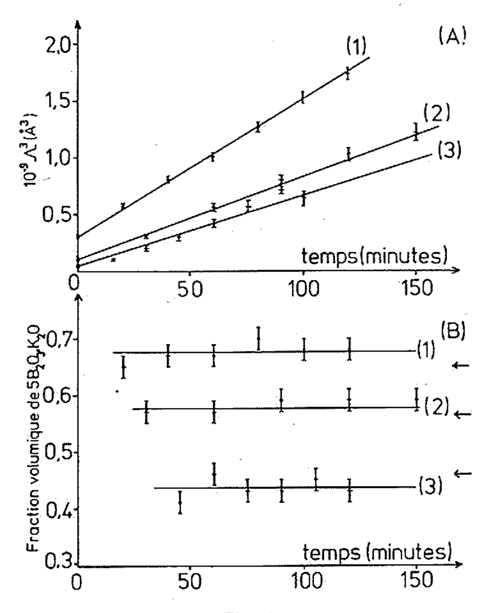


Fig. 1

(*a*) Variations en fonction du temps de la dimension moyenne des domaines de démixtion Λ des verres 1, 2 et 3 traités à 565°C.

(*b*) Variations en fonction du temps de la fraction volumique de la phase 5 B_2O_3, K_2O. Les flèches indiquent les fractions calculées *a priori* à partir du diagramme de phase et supposant la décomposition complète en SiO_2 et 5 B_2O_3, K_2O.

la dimension moyenne Λ des hétérogénéités variant en fonction du temps t suivant la loi cubique de Lifschitz, Slyozov [2] et Wagner [3] :

$$\Lambda^3 - \Lambda_0^3 = k\,(t - t_0),$$

où Λ_0 représente la taille des hétérogénéités initialement présentes au temps t_0 ; k est une constante de vitesse dépendant de la température du traitement et de la composition.

La figure 1 *b* confirme le fait que la fraction totale précipitée reste constante au cours du mûrissement (à 5 % près).

Module de Young. — Les modules de Young des verres ainsi caractérisés ont été mesurés par une méthode dynamique à l'aide de l'élasticimètre de Cabarat [4] dans la gamme du kilohertz.

La figure 2 montre l'évolution du module de Young en fonction de la dimension des domaines.

On constate que les modules décroissent systématiquement lorsque la dimension moyenne des domaines passe de 400 à 1 500 Å.

COMPARAISON AVEC LES LIMITES THÉORIQUES. — Les théories classiques de Voigt et Reuss et Hashin et Shtrikman ([5]) permettent d'évaluer la limite inférieure et supérieure du module pour un matériau diphasique à partir des modules des phases constitutives et du rapport volumique des phases. Toutes ces théories ne permettent pas de relier le module à la texture.

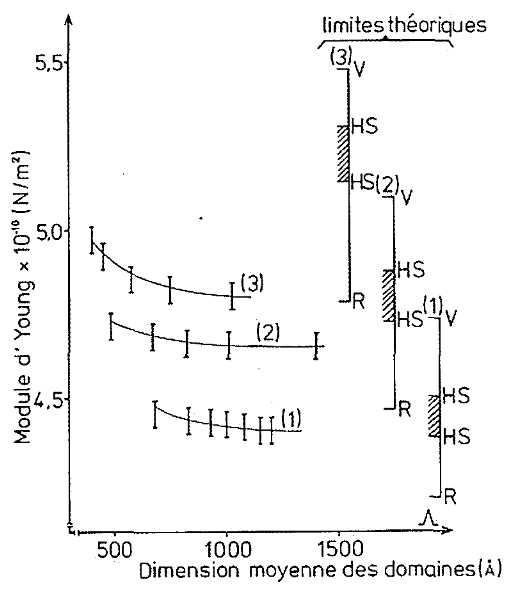


Fig. 2. — Variations du module de Young des verres démixés en fonction de la dimension moyenne des domaines Λ pour les verres 1, 2 et 3. Les limites théoriques calculées sont indiquées à droite. (V : Voigt; R : Reuss; HS : Hashin-Sthrikman.)

Ces limites ont été calculées pour les verres étudiés en admettant que les compositions des phases constitutives correspondaient à SiO_2 pur et à 5 B_2O_3, K_2O. On constate (*fig.* 2) que les résultats expérimentaux sont bien encadrés par les limites (larges) de Voigt et Reuss mais se placent presque toujours en dehors des limites (plus étroites) de Hashin et Shtrikman. Au cours du traitement thermique, les modules tendent vers des valeurs plus voisines de la limite de Reuss.

Ce désaccord est peut-être dû à l'approximation dans le choix des compositions des phases constitutives. L'étude précise de la position de la ligne conodale par analyse des phases après coalescence prolongée est en cours; elle devrait apporter une réponse à cette question.

En tout état de cause, la présente étude montre bien que les estimations du module de Young fondées uniquement sur le rapport volumique sont insuffisantes et que la texture intervient.

(*) Séance du 2 janvier 1973.

(1) J. ZARZYCKI, *Disc. Faraday Soc.*, n° 50, 1970, p. 122.
(2) I. M. LIFSHITS et V. V. SLYOZOV, *J. Phys. Chem. Solids*, 19, 1961, p. 35.
(3) C. WAGNER, *Z. Elektrochem.*, 65, 1961, p. 581.
(4) R. CABARAT, *Verres et Réfractaires*, 6, 1947, p. 26.
(5) Z. HASHIN et S. SHTRIKMAN, *F. Mech. Phys. Solids*, 10, 1962, p. 343 et 11, 1963, p. 127.

Laboratoire de Science de Matériaux,
Université de Montpellier II,
34060 *Montpellier-Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Chronopotentiométrie à l'interface entre une solution aqueuse et une solution non miscible à l'eau. Cas des systèmes irréversibles.* Note (*) de MM. **Claude Gavach**, **François Henry** et **Roger Sandeaux**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude à courant constant de la surtension à l'interface eau-nitrobenzène, dans le cas où le courant est transporté à l'interface par un seul ion et pour une réaction de transfert irréversible. A partir des chronopotentiogrammes on peut calculer les paramètres de la cinétique de transfert d'un ion de l'eau au nitrobenzène. Application à l'étude de l'ion Br^-.

Dans une Note précédente [1] on a montré que la surtension obtenue à courant constant, à l'interface entre une solution aqueuse et une solution non miscible à l'eau, présentait des propriétés communes avec les surtensions observées aux interfaces métal-solution : les courbes surtension-temps établies à courant constant sont identiques aux chronopotentiogrammes classiquement obtenus avec des électrodes métalliques. De plus on retrouve les mêmes lois de variation du temps de transition en fonction des densités de courant et des concentrations des ions qui assurent les transferts de charge à l'interface.

Dans l'étude précédente le concept de la continuité du potentiel électrochimique de l'ion traversant l'interface avait permis d'établir une expression de la surtension en fonction du temps qui rendait exactement compte des résultats expérimentaux. Dans ce cas-là, la surtension était une simple surtension de diffusion [2] : au cours du passage du courant, les deux couches de solutions non miscibles directement adjacentes à l'interface demeurent à l'état d'équilibre thermodynamique.

Si l'on adopte la terminologie propre à la cinétique électrochimique relative aux électrodes métalliques, ce dernier système peut être qualifié de réversible.

L'objet de la présente Note a trait à l'étude galvanostatique de la surtension obtenue aux interfaces entre une solution aqueuse et une solution non miscible à l'eau, lorsque la constante de vitesse de transfert relative à l'ion transportant le courant d'un milieu à l'autre est très grande par rapport à la constante de vitesse retour. Par analogie avec les systèmes métal-solution un tel système peut être qualifié de totalement irréversible.

Delahay et Berzins [3] ont indiqué comment, dans le cas de systèmes métal-solution totalement irréversibles, les paramètres cinétiques de la réaction d'électrode pouvaient être déterminés à partir des résultats de mesures chronopotentiométriques.

Nous proposons ici un traitement inspiré de celui de ces deux auteurs et susceptible de conduire, à partir des mesures de la surtension à courant constant, à l'évaluation des paramètres cinétiques du transfert d'un ion entre deux solutions non miscibles.

Considérons la réaction de transfert d'un ion i d'une solution non miscible à l'eau (solution n) à une solution aqueuse (solution e) :

$$i^{(n)} \rightarrow i^{(e)}. \qquad (1)$$

On limitera cette étude au cas simple où la concentration en ion i en solution aqueuse est suffisamment élevée pour que l'arrivée de ces ions dans ce milieu n'entraîne pas de modification sensible de la composition au niveau de l'interface.

Un courant de densité I est transporté à travers l'interface, exclusivement par l'ion i, dans le sens correspondant à la réaction (1).

L'équation de la cinétique de ce transfert d'ion se réduit à l'expression suivante :

$$\frac{I}{z_i F} = k_f^0 C_i^{0n} \exp\left[\frac{z_i F \alpha}{RT}(\varphi^n - \varphi^e)\right]. \tag{2}$$

k_f^0 est la constante de vitesse standard de la réaction (1), α le coefficient de transfert. On désigne respectivement par $\bar{C}$ et C^0 les concentrations au sein des solutions et au niveau de l'interface.

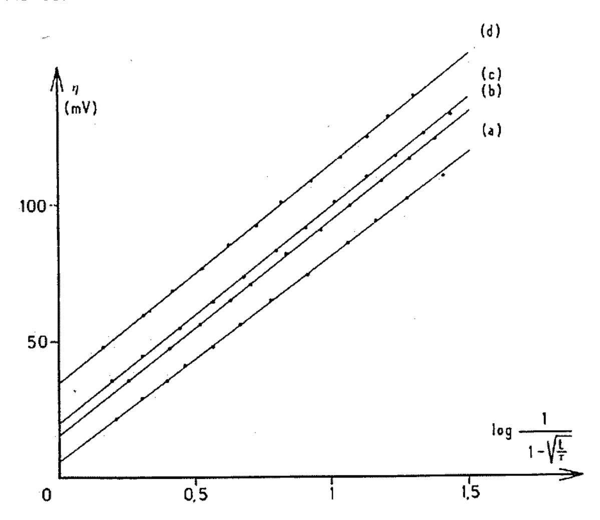


Fig. 1. — Variation de la surtension η en fonction de $\log 1/(1-\sqrt{t/\tau})$. Solution aqueuse NaBr 1 M; solution organique : bromure de tétrapentylammonium 5.10^{-4} M + tétraphénylborate de tétrapentylammonium 10^{-2} M dans le nitrobenzène. Densités de courant (en $\mu A/cm^2$) : (*a*) 32,5; (*b*) 45,5; (*c*) 50,5; (*d*) 75.

D'après la définition de la surtension η (2), on peut écrire la relation suivante entre le potentiel interfacial $(\varphi^n - \varphi^e)$ au cours du passage du courant et le potentiel interfacial avant le passage du courant $(\varphi^n - \varphi^e)_{t=0}$:

$$\eta = (\varphi^n - \varphi^e) - (\varphi^n - \varphi^e)_{t=0}. \tag{3}$$

Si la solution non aqueuse contient un électrolyte indifférent C_i^{0n} obéira à la loi de Sand :

$$C_i^{0n} = \bar{C}_i^n - \frac{2I}{F\sqrt{\pi D_i^n}}\sqrt{t}. \tag{4}$$

D_i^n est le coefficient de diffusion de l'ion i dans la phase non aqueuse. Au temps de transition τ, il n'y a plus d'ions i au niveau de l'interface en solution non aqueuse : D'après l'égalité (4) on peut écrire :

$$\bar{C}_i^n = \frac{2I}{F\sqrt{\pi D_i^n}}\sqrt{\tau}. \tag{5}$$

Des équations (2), (3), (4) et (5), on déduit :

$$\eta = -(\varphi^n - \varphi^e)_{t=0} + \frac{RT}{\alpha z_i F}\left[\ln \frac{I}{z_i F k_{0_f} \bar{C}_i^n} - \ln\left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}}\right)\right], \tag{6}$$

que l'on peut écrire sous la forme simplifiée :

$$\eta = \eta^0 + \frac{RT}{\alpha z_i F} \ln \frac{1}{1 - \sqrt{t/\tau}}, \tag{7}$$

$$\eta^0 = -(\varphi^n - \varphi^e)_{t=0} + \frac{RT}{\alpha z_i F} \ln \frac{I}{z_i F k_f^0 \bar{C}_i^n}. \tag{8}$$

Étude expérimentale. — La réaction de transfert étudiée est le passage de l'ion Br^- du nitrobenzène à l'eau. Il paraît légitime de ne pas tenir compte ici de la réaction

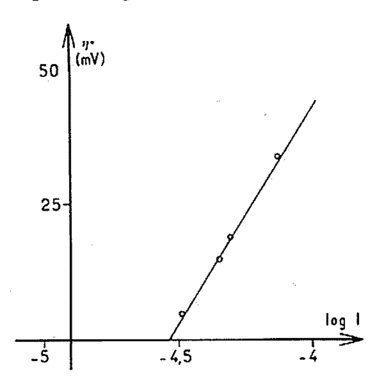


Fig. 2. — Variation des valeurs extrapolées de la surtension (η_0) en fonction du logarithme de la densité de courant.

retour car l'affinité chimique standard de passage de l'eau au nitrobenzène pour l'ion Br^- est de $-6,8$ kcal/mole.

Le système étudié est formé d'une solution aqueuse de NaBr 1 M en contact avec une solution dans le nitrobenzène de bromure de tétrapentylammonium (TPA Br), 5.10^{-4} M additionné de tétraphénylborate de tétrapentylammonium (TPA TPB), 10^{-2} M. Ce dernier électrolyte joue le rôle d'électrolyte support, on admettra que le TPA Br est totalement dissocié en solution organique. Le passage d'un courant constant dans le sens tel que la solution aqueuse soit du côté anodique entraîne le passage des ions Br^- de la solution organique à la solution aqueuse. Les courbes surtension-temps sont analogues aux chronopotentiogrammes obtenus précédemment et on a vérifié également que l'expression $\tau I^2/(C_i^n)^2$ conserve une valeur constante.

Sur la figure 1 sont représentées les variations de la surtension mesurée η en fonction de $\log 1/(1-\sqrt{t/\tau})$ obtenues avec ce système pour différentes valeurs de la densité de courant. On obtient des droites parallèles qui satisfont bien à la relation (7), la pente de ces droites est de 76 mV par décade. D'après la figure 2, on constate que les variations de η_0 en fonction de log I obéissent à l'équation (8). Néanmoins pour accéder à la valeur de k_f^0, il est nécessaire de connaître celle du potentiel interfacial à l'instant initial où les deux solutions se trouvent à l'équilibre de distribution.

Ce potentiel interfacial ne peut pas être déterminé directement; cependant on peut le calculer à partir de l'expression

(9) $$(\varphi^n - \varphi^e)_{t=0} = \frac{\mu_i^{0e} - \mu_i^{0n}}{z_i \mathrm{F}} + \frac{\mathrm{RT}}{z_i \mathrm{F}} \ln \frac{\overline{\mathrm{C}}_i^e}{\overline{\mathrm{C}}_i^n}.$$

La différence des potentiels chimiques standard $\mu_i^{0e} - \mu_i^{0n}$, pour l'ion Br^-, a été évaluée dans un précédent travail ([4]). Ce qui permet de déduire, à partir de l'équation (8), la valeur de k_f^0. De plus d'après l'expression du courant d'échange il sera possible de déterminer la constante de la réaction retour (passage de l'eau au nitrobenzène).

Les valeurs des paramètres de la cinétique de passage de l'ion Br^- du nitrobenzène à l'eau déduite de cette étude chronopotentiométrique sont les suivants :

$$k_f^0 = (2{,}0 \pm 0{,}1) . 10^{-3} \ \mathrm{cm.s^{-1}},$$

$$k_b^0 = (2{,}0 \pm 0{,}1) . 10^{-8} \ \mathrm{cm.s^{-1}},$$

$$\alpha = 0{,}76 \pm 0{,}02.$$

On remarque que les constantes de vitesse ainsi déterminées sont dans un rapport tel que la réaction (1) relative au passage de l'ion Br^- de l'eau au nitrobenzène est totalement irréversible.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

([1]) C. Gavach et F. Henry, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1545.
([2]) C. Gavach, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 1478.
([3]) P. Delahay et T. Berzins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2486.
([4]) C. Gavach et F. Henry, *J. Electroanal. Chem.* (soumis pour publication).

Groupe de Recherche,
Physicochimie des Interfaces,
C. N. R. S.,
B. P. n° 5051,
34033 *Montpellier-Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Hydrolyse et réduction électrochimique d'une série de perchlorates de N-alkyl-tétraaryl-*2.3.4.6 *pyridinium.* Note (*) de MM. **Michel Libert** et **Claude Caullet**, présentée par M. Gaston Charlot.

L'hydrolyse par la potasse alcoolique des perchlorates de N-alkyl-tétraaryl-2.3.4.6 pyridinium nous a conduits d'une part aux tétraaryl-2.3.4.6 pyridines correspondantes, par élimination du groupement alkyle, d'autre part aux N-alkyl-tétraaryl-2.4.5.6 dihydro-2.3 pyridines qui ont pu être obtenues indépendamment par réduction électrochimique des mêmes perchlorates.

Un précédent travail ([1]) nous a permis d'isoler une série de perchlorates de N-alkyl-tétraaryl-2.3.4.6 pyridinium (I) :

I

(*a*) R = CH_3, Ar = C_6H_5
(*b*) R = C_2H_5, Ar = C_6H_5
(*c*) R = CH_3, Ar = $C_6H_4CH_3$
(*d*) R = CH_3, Ar = $C_6H_4OCH_3$
(*e*) R = CD_3, Ar = C_6H_5

1. Hydrolyse de (I). — L'hydrolyse de (I) par reflux dans une solution concentrée de potasse alcoolique conduit aux composés suivants [sauf pour (I *d*) dont nous ne disposions qu'en faibles quantités].

KOH alcoolique

I a,b,c → II + III

Les meilleurs résultats sont obtenus avec des solutions concentrées [5 g KOH dans 50 ml EtOH pour environ 700 mg de (I)]. Il reste toujours un peu de (I) et on obtient de 15 à 35 % de (II) et de 25 à 50 % de (III) que l'on sépare par chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant $CHCl_3$).

Les tétraphényl et tétratolyl-pyridines (II *a*) et (II *c*) ont été obtenues et caractérisées précédemment [([2]), ([3])]. Les dihydropyridines (III) n'étaient pas connues; (III *a*) a été identifiée en particulier par son spectre de masse, les autres par les moyens habituels et les analogies avec (III *a*). Le spectre de RMN est caractérisé par les deux protons du cycle pyridinique (deux doublets vers 4,3 et $5,3.10^{-6}$; J = 7 Hz).

Nous avons tenté de préciser le mécanisme de cette hydrolyse en utilisant (I *e*) d'une part, et le dérivé (I *a*) deutérié en 3 d'autre part. Par suite d'échanges avec la solution nous n'avons alors obtenu que (II *a*) et (III *a*), nullement deutériés.

Le mécanisme reste donc inexpliqué et si on trouve quelques exemples de l'élimination du reste alkyle dans la littérature ([4]) la formation d'un dérivé dihydrogéné n'a jamais été observée qu'en milieu réducteur ([5]).

2. RÉDUCTION ÉLECTROCHIMIQUE DE (I). — *a. Polarogrammes.* — Cette étude a été réalisée sur électrode de mercure dans l'acétonitrile 0,1 M en perchlorate de tétraéthylammonium. Les potentiels sont repérés par rapport à l'électrode de Pleskov (Ag-Ag^+, 10^{-2} M).

En milieu aprotique (I) présente deux vagues de réduction distinctes de hauteurs proportionnelles à la concentration de (I) et à la racine carrée de la hauteur de chute. Leurs transformées logarithmiques étant des droites de pentes peu différentes de 60 mV par unité de logarithme (*voir* tableau), ces vagues sont des vagues de diffusion correspondant, en général, à des transferts monoélectroniques rapides.

TABLEAU

	(I *a*)		(I *b*)		(I *c*)		(I *d*)	
	1re vague	2e vague	1re vague	2e vague	1re vague	2e vague	1re vague	2e vague
$E_{1/2}$ (V/Ag-Ag^+)........	—1,49	—1,83	—1,16	—1,99	—1,88	—2,24	—1,94	—2,29
Pente de la transformée logarithmique (mV/u.log)...........	60	75	63	64	60	63	65	102

L'addition d'un donneur de protons [phénol, acide acétique ([6])] entraîne le rapprochement des deux vagues sans qu'elles se confondent.

b. Réductions à potentiel contrôlé. — Une réduction effectuée en milieu aprotique sur le palier de la première vague entraîne l'apparition d'une coloration rouge de la solution que l'on peut attribuer à la formation du radical neutre A. Un polarogramme tracé en cours de réduction montre une vague d'oxydation de faible hauteur due à A. Si la réduction est poursuivie au même potentiel les deux vagues disparaissent après passage de 2 F/mole de (I). La dismutation de A en (I) et B (dismutation supposée par analogie avec des résultats précédents, mais qui sera confirmée plus loin) rend compte de ces résultats. L'addition de phénol accélère cette dismutation : il n'est plus possible d'observer de vague d'oxydation et la coloration rouge est beaucoup moins stable.

Une réduction préparative effectuée sur nappe de mercure de grande surface ne conduit à aucun produit identifié en milieu aprotique. Par contre, la réduction en présence de phénol permet d'isoler, avec un rendement de 50 à 60 %, la dihydropyridine (III) correspondante [sauf (III *d*), *voir* ci-dessus].

Des résultats similaires avaient été observés par Lund [([6]), ([7])] alors que des électrolyses « sauvages » conduisent aux pyridines correspondantes [([8]), ([9]) par exemple].

c. Mécanisme. — Notons que les dérivés deutériés utilisés lors de l'hydrolyse sont réduits en dihydropyridines correspondantes. En particulier le dérivé (I *a*) deutérié en 3 donne la N-méthyl-hydrogéno-2 deutério-3 tétraphényl-2.4.5.6 pyridine caractérisée par son spectre RMN.

3. CONCLUSION. — L'hydrolyse de ces sels de pyridinium conduit à des résultats intéressants mais très mal expliqués pour le moment. Par contre la réduction électrochimique se confirme être un outil de synthèse organique intéressant car précis à condition d'être manié avec précaution, c'est-à-dire d'opérer dans des conditions définies d'acidité et de potentiel.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

(1) M. LIBERT et C. CAULLET, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(2) M. LIBERT et C. CAULLET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1947.
(3) M. LIBERT, C. CAULLET et G. BARBEY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 536.
(4) *Pyridine and its derivatives*, Part II, p. 46 et 69.
(5) *Pyridine and its derivatives*, Part II, p. 48.
(6) H. LUND et P. LUNDE, *Acta Chem. Scand.*, 21, 1967, p. 1 et 67.
(7) H. LUND, *Oesterr Chemiker Z.*, 68, 1967, p. 43.
(8) E. OCHIAI et H. KAYOKA, *J. Pharm. Soc. Japan*, 62, 1942; (*a*) p. 241; (*b*) p. 313.
(9) M. FERLES, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 24, 1959, p. 2221.

Groupe de Recherches de Chimie analytique de l'I. S. H. N.,
Laboratoire de Chimie analytique de l'I. N. S. C. I. R.,
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

PHOTOCHIMIE. — *Transition entre états excités singulets du biacétyle en phase liquide.* Note (*) de MM. **Michel Bouchy**, **Jean-Claude André** et **Michel Niclause**, transmise par M. Jean Barriol.

Contrairement à ce qu'on observe en phase gazeuse, la conversion interne entre le second et le premier état excité singulet du biacétyle est très importante en présence d'un solvant.

En phase gazeuse comme en phase liquide, le biacétyle présente deux bandes d'absorption dans le domaine usuel de la spectroscopie, dont les maximums sont situés à environ 420 et 275 nm, correspondant à la promotion de la molécule respectivement dans les états excités singulets S_1 et S_2.

Seul l'état S_1 donne lieu à une émission de fluorescence, de faible rendement quantique (2.10^{-3} environ) dont le spectre présente un maximum à 465 nm. L'état triplet associé T_1 possède également des propriétés émissives (phosphorescence) : le spectre d'émission présente alors un maximum à 515 nm; le rendement quantique de cette phosphorescence est estimé à 0,15 en phase gazeuse ([1]) et à 0,07 environ en phase liquide ([2]).

Les études effectuées *en phase gazeuse* [([3]), ([4])] ont montré que l'excitation du biacétyle dans son second état excité singulet S_2 ne conduit pratiquement pas à des processus d'émission issus de S_1 ou de T_1. Les processus de population de S_1 ou de T_1 à partir de S_2 peuvent donc, en phase gazeuse, être considérés comme négligeables.

Notre travail a porté sur l'étude *en phase liquide* des processus de population de S_1 et de T_1 à partir de S_2.

1. Population des états excités S_1 et T_1 par excitation dans S_2. — Par excitation du biacétyle, en solution dégazée ([5]), dans son *premier état excité singulet* S_1, le biacétyle donne lieu aux processus suivants :

(1)	$S_0 + h\nu \rightarrow S_1$	(absorption),
(2)	$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_f$	(émission de fluorescence),
(3)	$S_1 \rightarrow T_1$	(transitions non radiatives),
(4)	$T_1 \rightarrow S_0$	(transitions non radiatives),
(5)	$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_p$	(émission de phosphorescence),

où S_0 représente l'état fondamental du biacétyle.

On observe alors, *à la fois*, les émissions de fluorescence et de phosphorescence.

Par excitation du biacétyle, en solution dégazée, dans son *second état excité singulet* S_2, on observe également ces deux émissions; elles sont, en outre, dans le même rapport d'intensités que par excitation dans le premier état excité singulet S_1.

Ce résultat indique que le second état excité singulet S_2 donne lieu à un processus de population de l'état excité S_1. Par ailleurs, par la transition non radiative (3), S_1 conduit à la population de T_1 et, par suite, à l'émission de phosphorescence.

On peut éliminer la possibilité de population directe de T_1 à partir de S_2, sans passer par S_1; en effet, le rapport de l'intensité de l'émission de fluorescence à celle de phosphorescence serait alors plus élevé par excitation du biacétyle dans S_1 que par excitation dans S_2, ce que nous n'observons pas.

2. Rendement quantique de la transition $S_2 \rightarrow S_1$. — Nous avons déterminé les variations du rendement quantique d'émission de fluorescence (issue de S_1) en fonction de la longueur d'onde d'excitation. On observe que ce rendement est pratiquement constant dans tout le domaine de longueur d'onde exploré (250-450 nm), couvrant les domaines d'excitation du biacétyle dans S_1 et dans S_2.

Ce résultat indique *une efficacité très grande, en phase liquide, de la transition* $S_2 \rightarrow S_1$.

Par ailleurs, il apparaît que le rendement de cette transition entre états excités singulets ne dépend pratiquement pas de la nature du solvant, qu'il soit inerte (benzène, hydrocarbures saturés), polaire (acétonitrile) ou susceptible de donner lieu à des liaisons hydrogène (chloroforme, méthyl-3 pentanol-3).

La haute efficacité de ce processus de population de S_1 à partir de S_2 n'est donc pas affectée par la nature chimique du solvant.

3. Nature de la transition $S_2 \rightarrow S_1$. — La transition $S_2 \rightarrow S_1$ observée ne peut être assimilée qu'à une transition non radiative. En effet, nous avons pu éliminer tous les autres processus possibles de population de S_1 à partir de S_2, à savoir :

— *l'intervention d'un second état triplet* T_2 : Cet état triplet T_2 est d'énergie comprise entre celles des états singulets S_2 et S_1 [(6), (7)]; la transition $S_2 \rightarrow S_1$ pourrait être alors représentée par les deux processus suivants :

$$\left.\begin{array}{ll}(6) & S_2 \rightarrow T_2 \\ (7) & T_2 \rightarrow S_1\end{array}\right\} \text{(transitions non radiatives).}$$

Il a été montré que cet état triplet T_2 était désactivé efficacement par l'oxygène présent dans la solution (6); or, l'efficacité de la transition $S_2 \rightarrow S_1$ n'est pratiquement pas affectée par l'oxygène, dans des conditions où T_2 est totalement désactivé;

— *un transfert d'énergie électronique du type :*

$$(8) \qquad S_2 + S_0 \rightarrow S_0 + S_1$$

Compte tenu de la faible durée de vie de S_2, un tel processus ne peut intervenir aux concentrations de biacétyle utilisées; on ne note d'ailleurs aucune influence de la concentration en biacétyle sur l'efficacité de la transition;

— *une recombinaison chimiluminescente :* L'état excité singulet S_2 possède une énergie suffisante pour donner lieu à un processus de décomposition du type (8) :

$$(9) \qquad S_2 \rightarrow 2\,CH_3CO.$$

La recombinaison de deux radicaux libres acétyles pourrait conduire au processus thermodynamiquement possible suivant :

$$(10) \qquad 2\,CH_3CO\cdot \rightarrow S_1^{\urcorner}$$

L'étude de la décomposition thermique ou photochimique du diazobiacétyle permet d'éliminer ce processus; en effet, si cette réaction conduit à la formation radicalaire de biacétyle et d'azote ([9]), elle n'est suivie d'aucun processus émissif.

Par ailleurs, en présence d'oxygène, les radicaux libres $CH_3CO\cdot$ s'oxyderaient facilement ([10]); or, comme nous l'avons déjà mentionné, l'efficacité de la transition $S_2 \rightarrow S_1$ n'est pratiquement pas affectée par l'oxygène.

4. Rôle du solvant. — *En phase gazeuse*, l'excitation du biacétyle dans le second état excité singulet S_2 ne conduit pratiquement pas à des processus d'émission (provenant de S_1 ou de T_1), c'est-à-dire que l'efficacité de la transition $S_2 \rightarrow S_1$ est à peu près nulle.

En phase liquide, la nature chimique du solvant n'a pas d'influence sur l'efficacité de la transition $S_2 \rightarrow S_1$; c'est donc la nature de la phase et non la structure du solvant qui est responsable de l'effet mesuré.

Ces résultats peuvent être interprétés en supposant que l'état vibronique S_2^v (possédant un excès d'énergie vibrationnelle) peuplé par excitation du biacétyle, est susceptible de donner lieu à des processus de décomposition. Contrairement à ce qui a lieu en phase gazeuse, une désactivation vibrationnelle très efficace interviendrait *en phase liquide*, conduisant alors à un rendement élevé de population d'un état S_2^0 (dépourvu d'énergie vibrationnelle) qui, par une transition non radiative, provoquerait la population de l'état excité singulet S_1 avec une efficacité très grande :

(11) $S_2^v + M \rightarrow S_2^0 + M$ (désactivation vibrationnelle),

(12) $S_2^0 \rightarrow S_1$ (transition non radiative isoénergétique),

M représentant une molécule de solvant.

(*) Séance du 2 janvier 1974.

([1]) S. S. Collier, D. M. Slater et J. G. Calvert, *Photochem. Photobiol.*, 7, 1968, p. 737.

([2]) M. Almgren, *Photochem. Photobiol.*, 6, 1967, p. 829.

([3]) J. Heicklen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3863.

([4]) H. Ishikawa et W. A. Noyes Jr, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 583.

([5]) L'oxygène est un désactivant puissant de l'état triplet T_1; il n'est par contre qu'un désactivant peu efficace de l'état excité singulet S_1.

([6]) J. Lemaire, M. Niclause, X. Deglise, J. C. André, G. Persson et M. Bouchy, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 33.

([7]) A. Singh, A. R. Scott, F. Sopchyshyn, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 2633.

([8]) G. F. Sheats et W. A. Noyes, Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1421.

([9]) R. Stolle, *Chem. Ber.*, 32, 1899, p. 265.

([10]) J. C. André, J. F. Large, X. Deglise, J. Lemaire et M. Niclause, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 23, 1968, p. 219.

Laboratoire de Chimie générale
E. R. A. n° 136 du C. N. R. S.,
1, *rue Grandville*,
54042 *Nancy-Cedex*.

CHIMIE DES SURFACES MÉTALLIQUES. — *Comparaison entre les propriétés inhibitrices de composés voisins du 2-mercaptobenzothiazole vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu faiblement acide.* Note (*) de Mlle **Sylvaine Thibault** et M. **Jean Talbot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons comparé les propriétés inhibitrices de trois corps voisins, 2-mercaptobenzothiazoles, 2-mercaptobenzoxazole et 2-mercaptobenzimidazole vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu faiblement acide. La cinétique de la réaction a pu être déterminée. Le seuil d'efficacité correspond à la formation d'un film superficiel.

Il est maintenant bien établi que les inhibiteurs organiques forment de véritables composés chimiques à la surface des métaux.

Dans le but de déterminer les parties réactives des molécules lors de l'adsorption chimique des inhibiteurs, nous avons comparé les propriétés inhibitrices de composés de formule générale :

dans laquelle R est successivement un atome de soufre (2-mercaptobenzothiazole, MBT), d'oxygène (2-mercaptobenzoxazole, MBO) et un groupe NH (2-mercaptobenzimidazole, MBI).

Pour déterminer l'efficacité globale de l'inhibiteur, nous avons dosé le cuivre passé en solution par absorption atomique. La nature du film superficiel a été étudiée par la méthode de réflexion spéculaire multiple à la surface des échantillons de cuivre dans le domaine infrarouge (1). Rappelons que la mesure de la variation du pouvoir réflecteur ΔR pour une bande d'absorption donnée est sensiblement proportionnelle à l'épaisseur du film.

La figure 1 indique, l'efficacité globale des trois corps étudiés pour le cuivre plongé dans HCl N/1 000 et les valeurs correspondantes de ΔR pour un temps d'immersion de 24 h.

Il existe un seuil de concentration au-dessous duquel il n'y a pas d'inhibition de la corrosion. Il est de 2.10^{-4} M/l pour le MBO et le MBT et de 5.10^{-5} M/l pour le MBI. L'efficacité des composés est voisine de 100 % pour des concentrations de 10^{-3} M/l (MBO et MBT) et 10^{-4} M/l (MBI).

La mesure de ΔR montre qu'il existe un seuil au-dessous duquel aucun corps ne peut être mis en évidence à la surface du cuivre. Il correspond bien au seuil d'inhibition, ce qui permet de penser, que le composé superficiel mis en évidence est responsable de l'inhibition de la corrosion.

La figure 2 donne la variation de ΔR, donc de l'épaisseur du film, en fonction du temps d'immersion de l'échantillon dans la solution corrosive. ΔR a été déterminé pour la bande d'absorption vers 750 cm^{-1} due aux vibrations hors du plan des hydrogènes du noyau benzénique (755 cm^{-1} pour MBT, 744 cm^{-1} pour MBO et 740 cm^{-1} pour MBI).

On observe que ΔR est toujours très petit. Les variations de ΔR les plus faibles sont obtenues pour MBI et MBO (1 % environ), ceci correspond à une épaisseur de 150 Å

environ ([2]). Cette épaisseur évolue avec le temps, ce qui montre que l'attaque du cuivre n'est pas complètement arrêtée par l'inhibiteur. De plus, nous pouvons remarquer que les MBT et MBO, bien que présentant une efficacité identique à concentration égale, forment des composés superficiels ayant des propriétés différentes. La même efficacité entre les complexes Cu-MBT et Cu-MBO est obtenue pour une épaisseur deux fois plus faible du complexe Cu-MBO.

Les spectres infrarouges obtenus sont ceux de complexes Cu-composé organique. La structure des trois complexes est voisine. Le noyau benzénique ne participe pas directement à la formation des complexes. En effet, les bandes d'absorption correspondant aux vibrations du noyau et des hydrogènes aromatiques se retrouvent sans variation

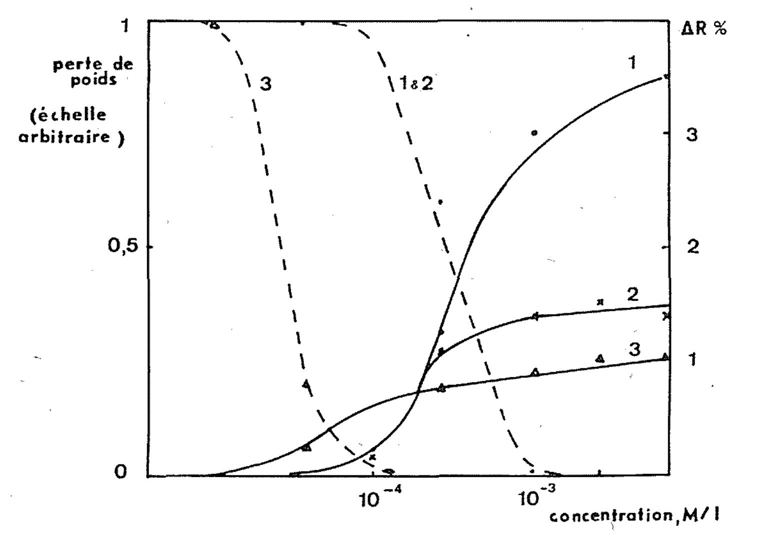


Fig. 1. — Influence de la concentration sur :

---- l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu HCl N/1 000 (durée d'immersion : 24 h);

——— l'épaisseur du film formé :

• MBT (1), × MBO (2), △ MBI (3).

importante de fréquence. L'atome de soufre extracyclique est indispensable à la formation du film car les composés voisins benzothiazole, benzoxazole, benzimidazole et indazole ([2]), s'ils forment des complexes avec le cuivre, ne sont pas des inhibiteurs efficaces.

Le remplacement de l'atome de soufre par un atome d'oxygène ou un groupe NH modifie peu les propriétés de ces composés.

La structure des complexes formés par ces corps avec différents métaux [(3), (4)] a été étudiée, mais nous n'avons pas pu déterminer celle qu'ils forment avec le cuivre. On peut penser à la formation d'un complexe entre l'ion cuivre et les paires d'électrons libres sur l'azote et le soufre (5).

Il convient de noter que ces corps sont des inhibiteurs exclusifs du cuivre. Ils donnent des complexes avec l'aluminium et le zinc, mais qui n'assurent aucune protection de ces métaux.

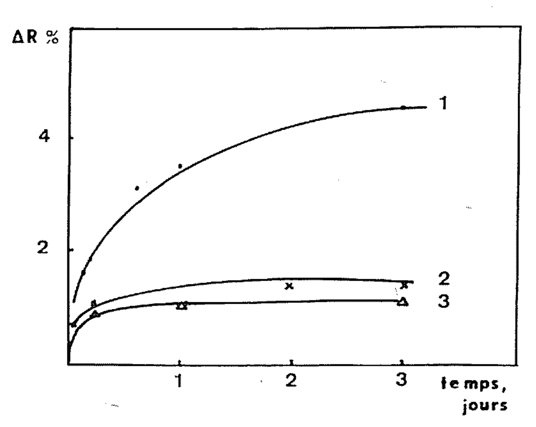


Fig. 2. — Croissance de la couche superficielle.

● MBT (1)
× MBO (2) (2.10^{-3} M/l).
△ MBI (3)

(*) Séance du 7 janvier 1974.

(1) S. Thibault et J. Talbot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1348.
(2) S. Thibault, *Thèse Doctorat d'État*, Paris, 1973.
(3) P. Favre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1572.
(4) O. Navratil et J. Liska, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 33, 1968, p. 991.
(5) N. K. Patel, B. B. Patel, S. N. Prajapati et J.-C. Vora, *Werkstoff. u. Korr.*, 23, 1972, p. 489.

Laboratoire de Génie chimique,
École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude structurale d'un complexe π-allyl-cyclopentènone du molybdène.* Note (*) de Mlle **Évelyne Surcouf** et Mme **Paulette Herpin**, présentée par M. Jean Wyart.

Le trihapto-1.1'.2' [(oxo-5' cyclopentène-1')-yl]-1' éthyl) (pentahaptocyclopentadiényle) dicarbonyl-molybdène cristallise dans le système monoclinique. L'étude cristallographique révèle une pseudomaille de symétrie P $2_1/c$ et une maille réelle de symétrie C *c*. La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd et a conduit à la mise en évidence de deux formes énantiomères pour les molécules.

Des études de RMN ont été effectuées par J. L. Roustan sur une famille de complexes π-allyliques ([1]). Ces complexes présentent en solution un équilibre entre deux formes isomères de rotation A et B. Les hydrogènes du coordinat π-allylique peuvent être remplacés

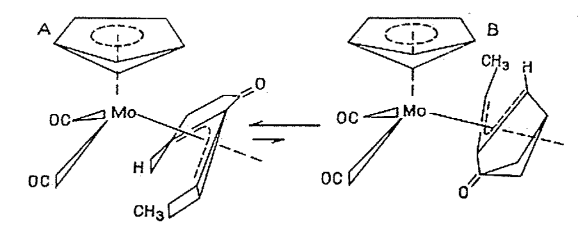


Fig. 1. — Équilibre entre les formes isomères de rotation A et B.

par des groupements méthyle, ce qui déplace l'équilibre vers la forme A. Nous avons étudié un de ces complexes (*fig.* 1), le groupement méthyle étant substitué sur le carbone extérieur au cycle ([2]).

L'étude cristallographique met en évidence des réflexions fortes et des réflexions faibles. L'ensemble des réflexions conduit à une maille M_s de symétrie C *c* dont les paramètres sont : $a_s = 16{,}070 \pm 0{,}006$ Å, $b_s = 41{,}48 \pm 0{,}02$ Å, $c_s = 10{,}854 \pm 0{,}004$ Å, $\alpha_s = \gamma_s = 90°$, $\beta_s = 134{,}67 \pm 0{,}03°$, $Z_s = 16$. Signalons les extinctions particulières pour les réflexions 0 *k* 0 qui n'existent que si $k = 4n$. A partir des réflexions fortes, on peut définir une pseudomaille M_f de symétrie P $2_1/c$ ayant les paramètres suivants : $\vec{a}_f = \vec{a}_s/2$, $\vec{b}_f = \vec{b}_s/2$, $\vec{c}_f = \vec{c}_s$, $\alpha_f = \gamma_f = 90°$, $\beta_f = \beta_s$, $Z_f = 4$. Toutes les réflexions (environ 2 300) ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation (λ K_α Cu).

Pour déterminer la structure du complexe, nous avons utilisé, dans un premier temps, les réflexions fortes qui correspondent à la pseudomaille M_f. Celles-ci nous ont permis de positionner : le molybdène et les deux carbonyles, les carbones du cycle C_5H_5.

En s'appuyant sur cette première étude, nous avons déterminé ensuite la structure complète à partir de l'ensemble des réflexions.

Après affinement des coordonnées atomiques et des facteurs de température, anisotropes pour les molybdènes, isotropes pour les autres atomes, nous obtenons les positions générales suivantes pour les quatre groupements moléculaires de l'unité asymétrique : G 1 : x_1, y_1, z_1 ;

G 2 : x_2, $1/4 - y_1$, z_2; G 3 : x_3, y_3, z_3; G 4 : x_4, $1/4 - y_3$, z_4. On peut remarquer entre G 1 et G 2 d'une part, G 3 et G 4 d'autre part, une translation 1/4 selon O*y*. Cette propriété explique les extinctions particulières observées sur les réflexions $0\,k\,0$. Au terme des affinements, le coefficient de reliabilité prend la valeur 0,11. La valeur un peu élevée de ce coefficient s'explique par la présence de 56 hydrogènes que nous n'avons pas introduits dans les calculs; de plus, parmi les 2 300 réflexions dont nous disposons, 1 300 sont des réflexions de faible intensité et peu précises.

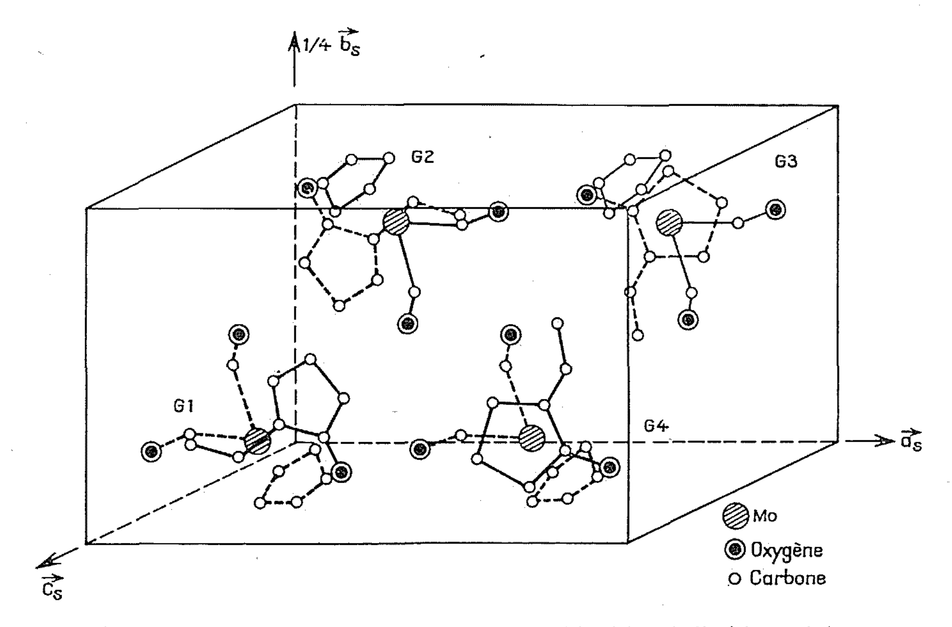


Fig. 2. — Représentation des quatre groupements moléculaires de l'unité asymétrique.

Description de la structure. — Sur la figure 2 sont représentés les quatre groupements moléculaires de l'unité asymétrique. Il apparaît clairement que chaque groupement se décompose en deux parties distinctes qui n'ont pas le même comportement dans la structure. Par exemple, pour G 1 et G 4 : la partie en pointillés P 1, qui comprend le molybdène, les deux carbonyles, le cycle C_5H_5, est globalement conservée par une translation de réseau $\vec{a}_f$. Par contre, la partie P 2, en traits pleins, constituée par le coordinat π-allylique, change d'orientation quand on passe de G 1 à G 4. Il y a dans la structure deux arrangements différents pour l'ensemble (P 1 + P 2) [2]. Si on considère les groupements G 1 et G 4 indépendamment de la structure d'un point de vue stéréochimique, les deux molécules sont symétriques dans un miroir et non superposables. De telles entités sont des configurations énantiomères. Ces deux énantiomères appartiennent à la seule forme A; ce qui confirme les études effectuées en solution par J. L. Roustan [1].

Les quatre groupements de l'unité asymétrique se répartissent entre les formes énantiomères que nous appellerons A 1 et A 2 de la façon suivante :

G 1 → A 2; G 2 → A 1; G 3 → A 2; G 4 → A 1.

Il y a dans le solide autant de A 1 que de A 2. Entre la pseudomaille et la maille réelle existe une étroite correspondance :

– la translation 1/4 selon O*y*, observée entre les atomes de G 1 et G 2 dans la maille de symétrie C *c*, est la conservation de la partie hélicoïdale de l'axe binaire de la maille de symétrie $P\,2_1/c$;

– on observe, de plus, que les groupements G 1 et G 2 se déduisent l'un de l'autre par un pseudocentre de symétrie qui coïncide rigoureusement avec le centre de symétrie de $P\,2_1/c$.

Bien que les groupements G 1 et G 3 appartiennent tous deux à la forme A 2, ils sont indépendants dans la structure, la précision actuelle ne permet pas de conclure s'ils sont superposables. L'arrangement particulier des formes énantiomères A 1 et A 2 dans le solide, rend parfaitement compte de la pseudomaille et de la maille réelle dont le volume est quatre fois celui de la pseudomaille. Cependant, cette particularité n'est pas expliquée entièrement. En effet, la pseudomaille étant centrée (symétrie $P\,2_1/c$), elle peut déjà contenir les formes A 1 et A 2, donc est compatible avec la présence de deux énantiomères.

Des mesures plus précises, plus nombreuses et à basse température seraient nécessaires pour préciser la structure. Nous envisageons dès maintenant ces nouvelles mesures.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

(1) J. L. ROUSTAN, *Thèse d'État*, Université Paris VI, 1972.
(2) E. SURCOUF, *Thèse de 3e cycle*, Université Paris VI, 1973.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,
associé au C. N. R. S.,
Tour 16,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la composition, la structure et les propriétés des apatites d'intérêt biologique*. Note (*) de MM. **Gérard Montel** et **Georges Chaudron**, Membre de l'Académie.

Les principaux résultats de l'étude physicochimique récente des apatites diversement substituées sont exposés. L'intérêt qu'ils présentent pour la connaissance du constituant minéral des tissus calcifiés et de son comportement biologique est mis en évidence.

On sait que le constituant minéral de nombreux tissus calcifiés du règne animal, et notamment celui des os et des dents de mammifères, est du phosphate de calcium carbonaté. Ce phosphate contient également de nombreux éléments en proportions variables suivant les tissus, comme le montre, par exemple, le tableau. Il est en outre, suivant les cas, soit amorphe, soit constitué de microcristallites d'apatite.

TABLEAU

Composition pondérale des tissus osseux
(d'après Orban) (1)

	Émail (%)	Dentine (%)	Cément (%)
Eau	2,3	13,2	32
Constituant organique	1,7	17,5	22
» minéral	96,0	69,3	46
Composition du constituant minéral :			
Calcium	36,1	35	35,5
Phosphore	17,3	17,1	17,1
Dioxyde de carbone	3,0	4,0	4,4
Magnésium	0,5	1,2	0,9
Sodium	0,2	0,2	1,1
Potassium	0,3	0,07	0,1
Chlore	0,3	0,03	0,1
Fluor	0,016	0,017	0,015
Soufre	0,1	0,2	0,6
Cuivre	0,01	–	–
Silice	0,003	–	0,04
Fer	0,0025	–	0,09
Zinc	0,016	0,018	–
Plomb	Dent complète 0,0071 à 0,037		Os 0,002 à 0,02

Traces de : Ce, La, Pr, Ne, Ag, Sr, Ba, Cr, Sn, Mn, Ti, Ni, V, Al, B, Li, Se.

L'étude physicochimique et cristallographique des apatites synthétiques, qui s'est considérablement développée au cours des deux dernières décennies, a permis d'établir différents modes de substitution qui peuvent intervenir dans le réseau cristallin de ces solides, et de mettre en évidence l'influence de ces substitutions sur leur structure et leurs propriétés.

Nous nous proposons de montrer, dans cette Note, que les connaissances acquises sur la physicochimie des apatites synthétiques permettent d'aborder une nouvelle étape de l'étude des tissus calcifiés.

L'hydroxyapatite stœchiométrique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ constitue le composé de référence à partir duquel peuvent être décrites les différentes substitutions qui interviennent dans les apatites d'intérêt biologique. Cette apatite est monoclinique [groupe d'espace $P\,2_{1/b}$ [2]], contrairement à la plupart des apatites qui cristallisent dans le système hexagonal [groupe spatial $P\,6_{3/m}$ [3], [4]] : dans les deux cas, cependant, les ions OH^- sont

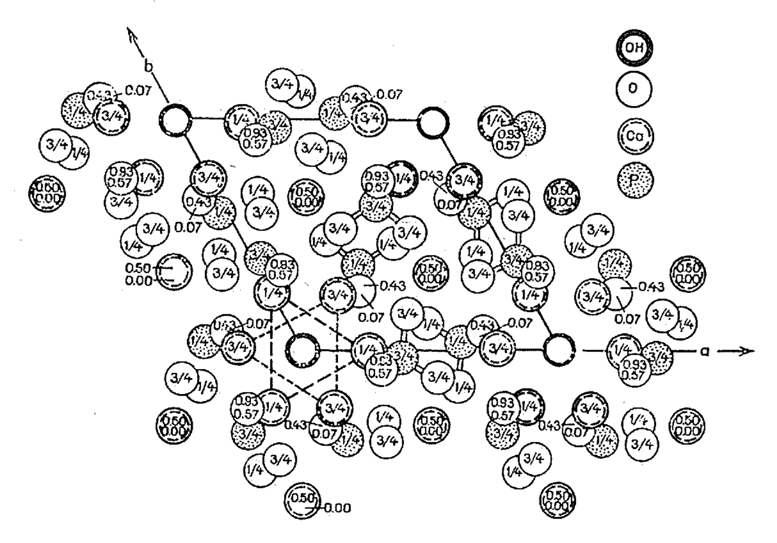


Fig. 1. — Projection de la structure de l'hydroxyapatite sur le plan de base [d'après Kay, Young et Posner [5]].

centrés sur l'axe de tunnels qui traversent le réseau parallèlement à l'axe *c* (*fig.* 1). Cette différence de symétrie est attribuée à l'existence d'un arrangementor donné des ions hydroxyle de l'apatite stœchiométrique, tel que tous les ions d'un même tunnel présentent leur atome d'hydrogène d'un même côté, et que les ions hydroxyle qui constituent deux plans successifs soient de sens opposés [2] : dans ces conditions, les miroirs du groupe $P\,6_{3/m}$ disparaissent. Le retour à la symétrie hexagonale se produit lorsque l'arrangement ordonné des ions OH^- est détruit, soit par suite de leur substitution partielle par divers ions (O^{2-}, Cl^-, F^-, ...), soit par suite d'une non-stœchiométrie associée à des lacunes dans les sites des ions OH^- : le passage de l'arrangement ordonné des ions OH^- à leur arrangement désordonné peut être mis en évidence, par spectrographie infrarouge [6] (*fig.* 2). En fait, l'arrangement désordonné des ions OH^- intervient dans la plupart des hydroxyapatites naturelles ou synthétiques qui sont en général diversement substituées est non stœchiométriques : il est à l'origine de leur symétrie hexagonale.

L'existence même des tunnels favorise les diverses substitutions, en permettant de véritables échanges d'ions [7]. Cependant, le diamètre moyen relativement faible des tunnels (3 à 4 Å) limite les possibilités d'échange d'ions au voisinage de la température ordinaire : ainsi, les ions F^-, dont le rayon ionique est voisin de celui des ions OH^- (r_{F^-} = 1,33 Å et r_{OH^-} = 1,45 Å) s'introduisent facilement dans le réseau des apatites

phosphocalciques, tandis que les ions Cl^-, plus volumineux ($V_{Cl^-} = 1,81$ Å), se ne fixent pratiquement pas. A cet égard, les apatites s'apparentent aux composés d'insertion ([8]) : leur double caractère d'échangeur d'ions et de cristal hôte de composés d'insertion permet de fixer dans les apatites certains ions, comme les ions F^-, de façon très sélective. Cette propriété présente un grand intérêt en analyse par activation ([9]).

Les tunnels peuvent être occupés par divers ions doublement chargés, tels que les ions O^{2-} précédemment cités, O_2^{2-}, S^{2-}, CO_3^{2-} [([10]), ([11]), ([12])]. L'oxyapatite pure $Ca_{10}(PO_4)_6O$, extrêmement réactive, a été obtenue et décrite récemment par J. C. Trombe ([10]). La carbonate apatite stœchiométrique $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$ a été préparée et étudiée par Bonel [([12]), ([13])] à la suite des premiers travaux de Wallaeys ([14]). Dans tous les cas, l'électroneutralité

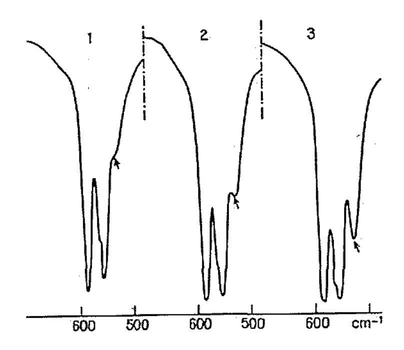


Fig. 2. — Spectres infrarouges de l'hydroxyapatite strontique :

1 : hydroxyapatite non stœchiométrique obtenue par précipitation et calcination à l'air;
2 : hydroxyapatite précédente calcinée en atmosphère de vapeur d'eau et plus proche de la stœchiométrie;
3 : hydroxyapatite strontique stœchiométrique obtenue par synthèse à l'état solide.

(La bande de libration des ions OH^- est marquée d'une flèche.)

du réseau nécessite soit la substitution, dans les tunnels d'un ion bivalent et d'une lacune à deux ions monovalents, soit l'accroissement de la charge cationique par le remplacement des ions Ca^{2+} par des ions de charge supérieure, tels que La^{3+} dans l'apatite $Ca_8La_2(PO_4)_6O_2$ ([15]). On connaît également des apatites à tunnels vides : elles se forment à la faveur d'une réduction de la charge cationique provoquée, par exemple, par le remplacement de cations bivalents par des ions monovalents. Tel est le cas de l'apatite $Pb_8Na_2(PO_4)_6\square_2$.

Les ions CO_3^{2-} peuvent non seulement occuper les sites des tunnels, mais aussi se substituer aux ions PO_4^{3-} : à ces deux sites possibles correspondent respectivement les carbonates apatites de type A (CO_3^{2-} dans les tunnels) et de type B (CO_3^{2-} substitués aux ions PO_4^{3-}) [([12]), ([13])]. Les deux sites peuvent d'ailleurs être occupés simultanément dans un même réseau (apatites mixtes de type A-B) : c'est le cas des apatites des tissus calcifiés des mammifères. L'identification de ces différentes apatites carbonatées peut être aisément réalisé par spectrographie infrarouge (*fig.* 3). La limite de substitution des ions PO_4^{3-} par des ions CO_3^{2-}, qui a été établie par Bonel, correspond à deux ions CO_3^{2-} par maille, et à la formule $Ca_8(PO_4)_4(CO_3)_2$ ([16]). Comme on le voit, l'électroneutralité y est assurée par une diminution de la charge cationique (8 Ca^{2+} au lieu de 10 Ca^{2+}), et par une disparition

des anions localisés dans les tunnels. Il est cependant possible de remplacer la moitié des ions PO_4^{3-} par des ions CO_3^{2-} si on introduit des ions Na^+ dans les sites des ions Ca^{2+} : on atteint alors l'apatite limite $Ca_7Na_2(PO_4)_3(CO_3)_3(OH)$ ([17]). L'interprétation structurale du remplacement des ions PO_4^{3-} par les ions CO_3^{2-}, et de l'influence des substitutions cationiques sur ce remplacement a été établie par Bonel et coll. ([18]) en faisant intervenir le principe de l'électroneutralité localisée de Pauling : cette interprétation permet de rendre compte de l'évolution de la composition globale des apatites au cours de la substitution PO_4^{3-}-CO_3^{2-}.

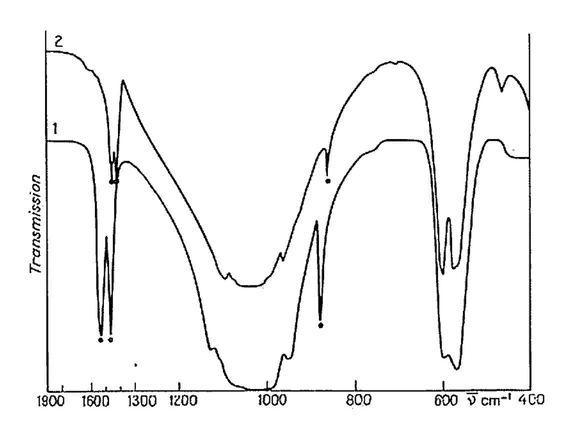


Fig. 3. — Spectres infrarouges des deux types d'apatites carbonatées :
1 : apatite carbonatée de type A;
2 : fluorapatite carbonatée de type B.
(Les bandes des ions CO_3^{2-} sont pointées.)

Les ions PO_4^{3-} peuvent être remplacés par d'autres ions de charges différentes, comme $P_2O_7^{4-}$ ou HPO_4^{2-} : ce dernier ion, en particulier, peut être introduit à la faveur d'une réaction d'hydrolyse intracristalline mise en évidence par Heughebaert et Montel ([19]). Cette réaction est représentée par l'équation

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightarrow HPO_4^{2-} + OH^-.$$

Elle conduit également à la formation d'ions OH^-, qui se localisent dans les tunnels du réseau, comme le montre la spectrographie infrarouge (*fig.* 4), et joue un rôle très important dans le processus de cristallisation des phosphates : le phosphate tricalcique $Ca_9(PO_4)_2$, par exemple, précipite à l'état amorphe. Il cristallise progressivement en apatite, soit au contact de la solution mère, soit au cours de son séchage à l'étude : pendant cette cristallisation, il subit l'hydrolyse interne et évolue vers le phosphate $Ca_9(PO_4)_5(HPO_4)(OH)$ caractérisé par le même rapport Ca/P = 3/2. Mais si l'on bloque le processus d'hydrolyse, soit en lyophilisant le précipité, soit en introduisant des ions Mg^{2+} ou Mn^{2+} dans le réseau du phosphate, l'état amorphe est stabilisé ([20]). On voit donc qu'il existe une corrélation étroite entre les processus de cristallisation et d'hydrolyse interne : cette corrélation permet de rendre compte des observations *in vitro* effectuées par Eanes ([21]), et *in vivo* effectuées par Pautard ([22]), suivant lesquelles la cristallisation des phosphates

en apatites est conditionnée par la présence de l'eau. On peut ajouter que les ions C_3^{2-}, $P_2O_7^{4-}$ substitués aux ions PO_4^{3-} ralentissent également la cristallisation des phosphates.

Si l'on se réfère au tableau, on constate la présence d'ions tels que CO_3^{2-}, Mg^{2+}, Na^+, F^- dans le constituant minéral des tissus calcifiés : l'étude physicochimique précédente permet de penser que ces ions exercent certainement un effet très important sur la cristallisation et le comportement biologique de ce phosphate complexe. Il est en effet bien établi que les ions CO_3^{2-}, Mg^{2+} qui stabilisent les phosphates à l'état amorphe, modifient également leur solubilité dans les réactifs organiques ou biologiques. De même, on sait

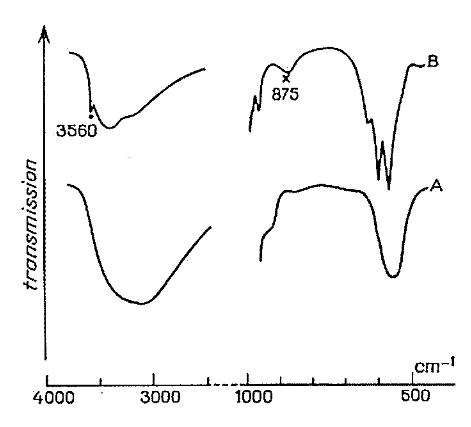


Fig. 4. — Spectres infrarouges du phosphate tricalcique précipité :
A : phosphate non hydrolysé, amorphe;
B : phosphate hydrolysé apatitique.

La bande de vibration OH^- est pointée.
La bande HPO_4^{2-} est marquée d'une croix.

que l'introduction de petites quantités d'ions F^- dans les tunnels des apatites synthétiques réduit considérablement la réactivité chimique de ces phosphates ([23]) : parallèlement, ces ions apportent une thérapeutique de l'ostéoporose ([24]) et de la carie dentaire.

Il apparaît ainsi que les physicochimistes et les cristallographes sont maintenant à même de contribuer, en collaboration avec les physiologistes et les pathologistes, à de nouveaux progrès dans la connaissance des tissus calcifiés et dans le traitement de leurs maladies. Comme nous l'avons montré ([25]), le Colloque international du C. N. R. S. sur la physicochimie et la cristallographie des apatites d'intérêt biologique, qui s'est tenu à Paris du 10 au 14 septembre 1973, a permis pour la première fois un large échange de vues entre les spécialistes présents, et a prouvé qu'une recherche en commun sera certainement fructueuse.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

([1]) B. J. Orban, *Oral histology and embriology* (4e éd.), Saint-Louis The C. V. Mosby Co.

([2]) J. C. Elliott, R. Mackie et R. A. Young, *Science* (sous presse); J. C. Elliott, *C. R. Coll. intern. C. N. R. S. sur Physicochimie et Cristallographie des Apatites d'intérêt biologique*, Paris, septembre 1973 (à paraître).

([3]) C. A. Beevers et D. B. Mc Intyre, *Miner. Mag.*, 27, 1946, p. 254.

([4]) R. A. Young, *C. R. Coll. intern. C. N. R. S.*, Paris, septembre 1973 (à paraître).

(5) M. I. KAY, R. A. YOUNG et A. S. POSNER, *Nature*, 204, 1964, p. 1050.
(6) M. NADAL, J. C. TROMBE et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1236.
(7) G. WRIGHT et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2169.
(8) G. MONTEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1013.
(9) M. FEDOROFF et L. DEBOVE, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1189.
(10) J. C. TROMBE, *Ann. Chim.* (sous presse).
(11) C. REY, J. C. TROMBE et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1385.
(12) G. BONEL, *Ann. Chim.*, 7, 1972, p. 65 et 127.
(13) G. BONEL et G. MONTEL, *Reactivity of Solids* (*Vth Intern. Symposium*, Munich, 1964, Elsevier, Amsterdam, 1965).
(14) R. WALLAEYS, *C. R. Coll. intern. I. U. P. A. C.*, Münster (Westph.), 1954.
(15) I. ITO, *Amer. Min.*, 53, 1968, p. 890.
(16) J. C. LABARTHE, M. THERASSE, G. BONEL et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1175.
(17) C. VIGNOLES, *Thèse de Spécialité*, Toulouse, juin 1973.
(18) G. BONEL, J. C. LABARTHE et C. VIGNOLES, *C. R. Coll. intern. C. N. R. S.*, Paris, septembre 1973 (à paraître).
(19) J. C. HEUGHEBAERT et G. MONTEL, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1585.
(20) J. C. HEUGHEBAERT et G. MONTEL, *C. R. Coll. intern. C. N. R. S.*, Paris, septembre 1973 (à paraître).
(21) E. D. EANES, *C. R. Coll. intern. C. N. R. S.*, Paris, septembre 1973 (à paraître).
(22) F. G. E. PAUTARD, *C. R. Coll. intern. C. N. R. S.*, Paris, septembre 1973 (à paraître).
(23) G. MONTEL et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 318 et 234, 1952, p. 839.
(24) A. PETROVIC, *C. R. Coll. intern. C. N. R. S.*, Paris, septembre 1973 (à paraître).
(25) G. CHAUDRON, *Conclusions Coll. intern. C. N. R. S.*, Paris, septembre 1973 (à paraître).

École Nationale Supérieure de Chimie,
Laboratoire de Physicochimie
des Solides
et des Hautes températures,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 263,
38, *rue des* 36-*Ponts,*
31078 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Hétérocycles minéraux. Sur une nouvelle imine minérale* $S_{11}NH$ *de structure macrocyclique.* Note (*) de MM. **Henri Garcia-Fernandez, Henry G. Heal,** et Mlle **Geneviève Teste de Sagey**, présentée par M. Georges Champetier.

La réduction du nitrure de soufre S_4N_4 par l'hydrazine, fournit la série des six thioïmines à cycles gauches octogonaux, mais encore de beaux cristaux, sous forme de plaquettes allongées, très minces, à contours hexagonaux.

L'étude chimique, le spectre infrarouge et l'analyse radiocristallographique des monocristaux démontrent une maille de symétrie P $2_1/c$, constituée par quatre molécules de l'imine hétérocyclique $S_{11}NH$, qui dérive théoriquement du cycle S_{12} par remplacement d'un atome de soufre dans le cycle, par le radical NH.

Le nitrure de soufre S_4N_4 est connu depuis longtemps ([1]). Sa molécule a la structure d'un cycle gauche replié et fortement insaturé. Ses réactions d'addition donnent, en général, des dérivés cycliques. Ainsi l'hydrogénation à l'aide d'un réducteur doux, tel le chlorure stanneux, fournit un cycle octogonal gauche $S_4N_4H_4$ avec quatre groupements NH alternés avec quatre atomes de soufre.

En revanche, les réducteurs énergiques, tel l'hydrazine, permettent d'obtenir la série complète des thioïmines à cycles octogonaux gauches S_7NH, $S_6(NH)_2$ et $S_5(NH)_3$ avec un, deux et trois groupements NH alternés; ceci, grâce à un mécanisme chimique faisant intervenir des radicaux libres $(SN)^{2-}$, $(S_2N_2)^{2-}$, et du soufre libre provenant de la scission du cycle de S_4N_4. Par réarrangement de ces fragments en présence de l'hydrogène actif de l'hydrazine, on obtient la série des imines indiquées et les isomères de celles-ci [([2]), ([3])].

La réaction de réduction s'effectue au sein du tétrachlorure de carbone. L'évaporation du solvant fait apparaître les cristaux respectifs des imines indiquées, mais, en plus, on observe de beaux cristaux, d'une autre sorte, sous forme de plaquettes allongées très minces, à contours hexagonaux, et qui appartiennent au système monoclinique. Dans ces plaquettes, l'axe λ_2 coïncide avec la direction d'allongement.

De l'étude d'un monocristal par la méthode de Weissenberg, se distingue une maille élémentaire monoclinique aux paramètres suivants :

$$a = 10{,}90\ \text{Å}, \qquad b = 10{,}75\ \text{Å}, \qquad c = 10{,}70\ \text{Å},$$

$$\beta = 95^\circ\, 45', \qquad V_0 = 1\,248\ \text{Å}^3.$$

Les extinctions systématiques sur $h\,0\,l$, $l = 2\,n$ et sur $0\,k$, $0\,k = 2\,n$ correspondent au groupe de symétrie ci-après :

$$P\,2_1/c \quad \text{ou} \quad C^5_{2h}.$$

La densité d'un monocristal mesurée par la méthode de flottaison, en utilisant une solution concentrée de chlorure de calcium est de $1{,}966\ g/cm^3$, et le point de fusion de 104-105°C.

L'analyse chimique donne la composition suivante : soufre, 95,9 %; azote 3,9 %; hydrogène, 0,29 %.

D'après cette étude préliminaire, la maille cristalline est constituée par quatre molécules à hétérocycles gauches, de l'imine $S_{11}NH$, de masse = 368, dérivant du cycle dodéca-

sulfane S_{12} par substitution d'un atome de soufre dans le cycle par un groupement imino NH. Les caractéristiques cristallographiques des deux corps figurent dans le tableau ci-après :

TABLEAU

Formule	S_{12}	$S_{11}NH$
Structure		
Forme cristalline	Fines lamelles Orthorhombiques	Plaquettes très minces monocliniques
Paramètres cristallins (Å)	a = 4,730 b = 9,104 c = 14,574 –	a = 10,90 b = 10,75 c = 10,70 β = 95,45°
Volume de la maille (Å³)	624,44	1248
Densité (g/ml) calculée	2,036	1,957
Densité (g/ml) trouvée	2,047	1,966
M calculée	384,79	367,74
M trouvée	385	368
Z	2	4
F (°C)	145,5	104,5
Groupe de symétrie	P nnm-D_{2h}^{12}	P $2_1/c$-C_{2h}^{5}
Spectre infrarouge (cm⁻¹) Région NH	–	3 348
Spectre infrarouge (cm⁻¹) » SN	– – –	786 f 816 F 846 f
Paramètres moléculaires	S—S = 2,05 Å $\widehat{S—S—S}$ = 106,8°	– –

Quatres bandes composent le spectre d'absorption infrarouge, trois dans la région SN, fréquences 786 (f), 816 (F) et 846 cm⁻¹ (f) et une bancde NH à 3 348 cm⁻¹ (F).

Nous avons entrepris l'étude radiocristallographique par la méthode de Weissenberg sur des monocristaux de cette imine afin de déterminer la structure de la maille cristalline, ainsi que la forme et les dimensions de la molécule de ce nouveau composé.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

([1]) SOUBEIRAN, *Ann. Chim. Phys.*, 2, 1938, p. 67.
([2]) H. GARCIA-FERNANDEZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 10, 1967, p. 3647 et n° 4, 1973, p. 1210.
([3]) H. GARCIA-FERNANDEZ et H. G. HEAL, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1449.

C. N. R. S.,
Groupe de Laboratoires de Bellevue,
Équipe de Chimie
(Molécules minérales cycliques),
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue*

et

Department of Chemistry,
The Queen's University of Belfast
Northern Ireland,
Grande-Bretagne.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude de la phase rutile* WRh_2O_6.

Note (*) de MM. **Jean-Paul Badaud** et **Jean Omaly**, présentée par M. Georges Champetier.

La phase WRh_2O_6 a été préparée par réaction dans l'état solide; elle cristallise dans le système quadratique, groupe d'espace D_{4h}^{14}, P $4_2/mnm$. Les paramètres de maille sont $a = 4{,}604$ Å et $c = 3{,}032$ Å.

Le spectre infrarouge est analogue à ceux des phases de structure rutile.

L'oxyde UO_3 réagit avec Cr_2O_3 pour donner une phase UCr_2O_6 dont le groupe d'espace est D_{3d}^1 (1), par contre il réagit avec Rh_2O_3 pour donner URh_2O_6 de structure trirutile, groupe d'espace D_{4h}^{14} (2). L'oxyde WO_3 formant par réaction avec Cr_2O_3 une phase WCr_2O_6, également de structure trirutile (3), il nous a donc paru intéressant de préparer WRh_2O_6 et d'étudier sa structure.

Rh_2O_3 est obtenu par calcination sous oxygène à 650°C du chlorure de rhodium hydraté, WO_3 est l'oxyde du commerce.

Le mélange équimoléculaire des oxydes constituants, après broyage, est chauffé à l'air 24 h à 600°C, puis 36 h à 900°C.

TABLEAU

WRh_2O_6

$a = 4{,}604$ Å, $c = 3{,}032$ Å.

$h\ k\ l$	d_{exp}	d_{calc}	I_{exp}	I_{calc}
1 1 0	3,256	3,255	100,0	100,0
1 0 1	2,534	2,532	90,0	93,2
2 0 0	2,302	2,302	26,5	31,5
1 1 1	2,220	2,219	4,0	0,9
2 1 0	2,056	2,058	2,8	0,3
2 1 1	1,705	1,703	73,3	66,5
2 2 0	1,627	1,627	19,4	15,5
0 0 2	1,517	1,516	7,1	6,4
3 1 0	1,4551	1,4558	14,9	17,9
2 2 1	–	1,4340	0,0	0,1
1 1 2	1,3743	1,3742	37,3	33,3
3 0 1	1,3699	1,3691		
3 1 1	–	1,3224	0,0	0,1
3 2 0	–	1,2768	0,0	0,1
2 0 2	1,2642	1,2660	9,4	10,0
2 1 2	–	1,2207	0,0	0,1
3 2 1	1,1767	1,1768	13,0	17,0
4 0 0	1,1504	1,1509	3,8	4,7
4 1 0	–	1,1165	0,0	0,0
2 2 2	1,1094	1,1093	8,1	9,0
3 3 0	1,0849	1,0851	4,1	4,3
3 1 2	1,0498	1,0500	24,8	28,2
4 1 1	1,0476	1,0477		
4 2 0	1,0295	1,0294	4,7	6,7

La phase obtenue est noire.

L'indexation du spectre de poudre, obtenu avec la raie K_α du cuivre, est faite dans le système quadratique, et après affinement des paramètres par la méthode des moindres carrés ([4]), nous proposons les valeurs :

$$a = 4{,}604 \pm 0{,}001\ \text{Å}, \qquad c = 3{,}032 \pm 0{,}001\ \text{Å}, \qquad \text{avec}\ \ d_{\text{exp}} = 7{,}90.$$

La densité théorique est $d_{\text{th}} = 8{,}37$ calculée sur la base de deux motifs $W_{1/3}Rh_{2/3}O_2$ par maille.

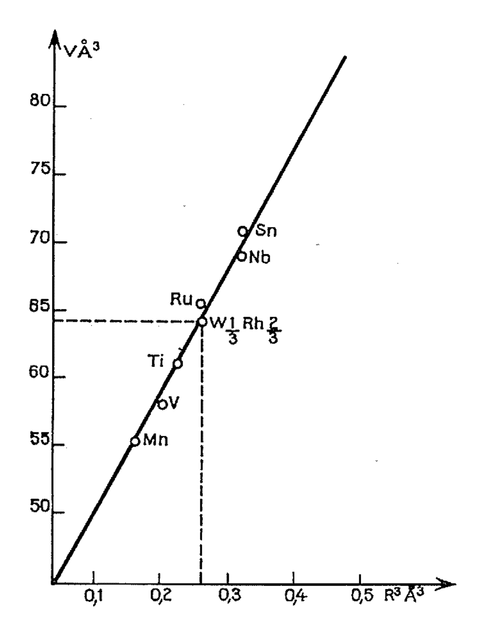


Fig. 1. — Volume de la maille en fonction du volume de l'ion.

L'étude complète du diagramme de poudre par mesure des intensités des raies de diffraction X confirme l'analogie de ce composé avec URh_2O_6 dont le groupe d'espace est $P\,4_2/mnm$. Cette analogie a orienté notre recherche vers une structure de type trirutile. L'absence de raies de diffraction $h\,k\,l$ avec $l \neq 3\,n$ permet de conclure qu'il n'y a aucun classement entre les ions de degrés 6^+ et 3^+, contrairement au composé URh_2O_6. Par conséquent WRh_2O_6 est de structure rutile et doit s'écrire $W_{1/3}Rh_{2/3}O_2$. La position des différents ions dans la maille est la suivante :

Rh^{3+}, W^{6+} $(2\,a)$: 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2;

O^{2-} $(4f)$: $\pm\,(x, x, 0;\ x+1/2, 1/2-x, 1/2)$.

Le minimum du facteur de véracité :

$$R = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_c}$$

non minimisé par l'attribution de facteur de température aux différents ions est égal à 0,10, ce qui conduit à la valeur de 0,30 pour le paramètre de position x de l'oxygène. Toutefois

la faible variation de R pour une variation importante de x nous a conduits à vérifier la valeur trouvée expérimentalement par l'étude des distances anions-cations dans les polyèdres de coordination. En adoptant les valeurs de 1,36 Å pour le rayon de l'oxygène en coordinence 3, de 0,66 et 0,60 Å pour Rh^{3+} et W^{6+} en coordinence 6 ([5]), la distance moyenne calculée diffère de 2,5 % de la moyenne des distances expérimentales. Il semble donc que dans l'attente d'une étude cristallographique plus approfondie, le paramètre proposé doit être considéré comme une approximation.

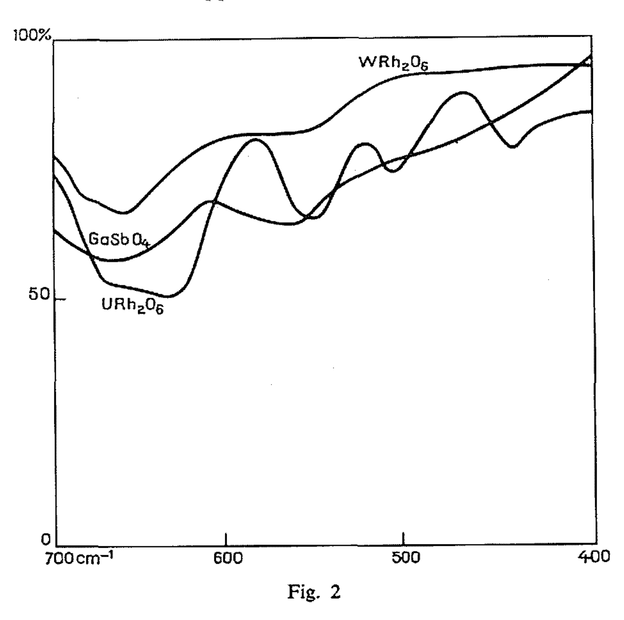


Fig. 2

Il nous a paru intéressant de vérifier, en supposant que le site 2 a soit occupé par un « ion moyen » ($W^{6+}_{1/3}Rh^{3+}_{2/3}$) de rayon 0,64 Å, que le composé préparé se place bien, parmi les structures rutiles, sur la droite généralement obtenue en portant le volume des mailles élémentaires en fonction du cube des rayons ioniques des cations ([6]). Nos résultats sont très satisfaisants comme le montre la figure 1.

L'analyse des modes de vibrations dans le cas de la structure rutile ou trirutile de groupe facteur D_{4h} conduit au dénombrement suivant pour les bandes actives en infrarouge :

— structure rutile : $\Gamma_{IR} = 4\,A_{2u} + 8\,E_u$;

— structure trirutile : la répartition des ions métalliques dans le site 2 a étant statistique, on peut penser avec R. Frank ([7]) que les cations indiscernables (W^{6+}, Rh^{3+}) se comporteront de manière analogue à Ti^{4+} dans la structure rutile TiO_2, ainsi $\Gamma_{IR} = 1\,A_{2u} + 3\,E_u$.

Le spectre infrarouge de WRh_2O_6 a été réalisé dans KBr entre 700 et 400 cm^{-1}. Il traduit bien à la fois la différence et la parenté de cette structure rutile avec la structure trirutile de URh_2O_6 (*fig.* 2).

Notons que la structure rutile de WRh_2O_6 évolue en structure trirutile par adjonction de traces de U^{6+}, la solution solide $W_{1-x}U_xRh_2O_6$ est de structure trirutile dès $x = 0{,}01$.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

([1]) H. R. HOEKSTRA et S. SIEGEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 1971, p. 2867.
([2]) J. OMALY et J. P. BADAUD, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 371.
([3]) J. C. BERNIER et P. POIX, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1247.
([5]) R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925.
([6]) R. D. SHANNON, *Solid States Comm.*, 6, 1968, p. 139.
([7]) R. FRANCK, *Thèse d'État* (Paris VI), C. N. R. S. n° AO 7352.

Université de Clermont-Ferrand,
Laboratoire de Chimie minérale I,
Complexe Scientifique
des Cézeaux,
B. P. n° 45,
63170 *Aubière.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de la périphylline, alcaloïde de* Peripterygia marginata *Loes. Célastracées* [1]. Note (*) de MM. **Reynald Hocquemiller, Michel Lebœuf, Bhupesh C. Das, Henri-Philippe Husson, Pierre Potier** et **André Cavé**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La périphylline **1**, $C_{25}H_{29}O_2N_3$ (M^+ 403), F 165° (méthanol), $(\alpha)_D^{20}$-291° (*c* : 1 ; $CHCl_3$) est l'alcaloïde principal des feuilles du *Peripterygia marginata* [2]. Le spectre infrarouge (nujol) révèle la présence de groupements NH (3 340 et 3 300 cm^{-1}), de fonctions amide (1 695, 1 675, 1 670 et 1 540 cm^{-1}) et de noyaux benzéniques (3 050 et 1 600 cm^{-1}).

La présence d'une fonction amine secondaire est mise en évidence par l'obtention d'un dérivé N-méthylé **2**, $C_{26}H_{31}O_2N_3$ (M^+ 417) et d'un dérivé N-acétylé **3**, $C_{27}H_{31}O_3N_3$ (M^+ 445). L'hydrogénation de la périphylline **1**, dans l'éthanol en présence de PtO_2, conduit au dérivé tétrahydrogéné **4**, $C_{25}H_{33}O_2N_3$ (M^+ 407).

TABLEAU I

1 R = H
2 R = CH_3
3 R = AC

H_2 / PtO_2 ; OH^-

5 ; 6 ; 7

Le spectre de RMN de la périphylline **1**, montre en particulier, la présence d'un système AB (deux protons centrés à 6,72 et $7{,}70.10^{-6}$, J_{AB} = 16 Hz) attribué à une double liaison cinnamique *trans* et de deux protons oléfiniques sous forme de multiplets entre 5 et 6.10^{-6}.

La fusion alcaline à 360° de la tétrahydropériphylline **4**, dans un mélange de soude et de potasse, permet d'isoler, par distillation, de la spermidine, identifiée sous forme de son dérivé triacétylé **7**. L'hydrolyse alcaline de la périphylline **1**, par la soude éthanolique à 200° en tube scellé libère de l'acide cinnamique *trans* **5**, tandis que la même réaction effectuée sur la tétrahydropériphylline **4**, donne de l'acide phénylpropionique **6**, accom-

pagné d'acide cinnamique *trans* **5** (tableau I). La formation d'acide cinnamique dans ce dernier cas ne peut s'expliquer que par une réaction d'élimination de type rétro-Michael faisant intervenir l'atome d'azote basique N_c de la molécule. Cette hypothèse est corroborée par l'obtention, par dégradation d'Hofmann de l'ammonium quaternaire dérivé de **4**, d'un composé $C_{27}H_{37}O_2N_3$ (M^+ 435) présentant un enchaînement cinnamique dans son spectre de RMN.

L'ensemble des données chimiques et spectrales permet d'avancer que la périphylline **1** est formée d'une molécule de déhydrospermidine dont la fonction amine secondaire et l'une des fonctions amine primaire sont acylées par de l'acide cinnamique, la seconde fonction amine primaire devant s'additionner sur l'une des doubles liaisons cinnamiques.

TABLEAU II

$NH_2—(CH_2)_4—NH_2$ (**8**) → (CH₂=CH–CN) → $NH_2—(CH_2)_4—NH—CH_2—CH_2—CN$ (**9**)

1) C₆H₅–CH=CH–COCl
2) $H_2 / PtO_2 / H^+$
3) $(AC)_2O$

4 → **10**

La position des groupements acylamino sur la chaîne de type spermidine est prouvée par l'hydrogénolyse de la tétrahydropériphylline **4**, puis acétylation, conduisant au dérivé **10**, identifié par préparation du dérivé synthétique (tableau II).

La position de la double liaison non cinnamique est déduite des résultats des expériences de découplage en RMN de la N-méthylpériphylline **2** à 240 MHz ([3]). Il s'agit d'une double liaison de type énamide : en effet l'un des protons oléfiniques, à $6{,}46.10^{-6}$, est couplé avec un proton amidique (doublet à $7{,}95.10^{-6}$), ce qui fixe sa place sans ambiguïté.

Enfin, la taille du cycle formé par addition de la fonction amine primaire libre sur l'une des doubles liaisons cinnamiques, pour conduire à la périphylline, a été établie à la suite de l'examen du spectre de masse du produit **11** (M^+ 359) provenant de l'hydrolyse partielle de la tétrahydropériphylline **4**, suivie d'acétylation.

Il est admis [(4), (5)] que l'existence de l'unité diamino-1.3 propane dans la spermidine détermine la formation des ions *a*, *b*, *c* lorsqu'au moins l'un des deux atomes d'azote est acylé. Dans l'hypothèse du cycle à 13 éléments **12**, ces ions comporteront un grou-

Tableau III

11 : $R = CH_3CO$ 12 : $R = C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO$

11 → a(**11**) = <u>143</u>, b(**11**) = <u>157</u>, c(**11**) = <u>169</u>.
12 → a(**12**) = 231, b(**12**) = 245, c(**12**) = 257.

pement cinnamamide, tandis que dans le cas d'un cycle à 8 éléments **11**, ces fragments doivent comporter le groupe acétamide. La présence de la triade à *m/e* 143, 157 et 169 dans le spectre de masse du produit **11** confirme la seconde de ces hypothèses.

La configuration du centre asymétrique est déduite de l'examen des courbes de dichroïsme circulaire de la périphylline par comparaison avec celles de substances analogues [(6), (7)]. L'effet Cotton à 213 nm est positif pour la périphylline. On peut donc en conclure que la configuration de la périphylline est S, comme c'est le cas pour deux alcaloïdes présentant le même motif β-phényl β-alanine : la chaenorhine (6) et l'homaline (7).

(*) Séance du 2 janvier 1974.

(1) Note XXX dans la série Plantes de Nouvelle-Calédonie. Pour la Note XXIX, *voir* Alcaloïdes de *Melodinus scandens* : H. Mehri et M. Plat, *Plantes médicinales et Phytothérapie* (à paraître).

(2) M. Lebœuf, A. Cavé et R. R. Paris, *Plantes médicinales et Phytothérapie*, 5, 1971, p. 126.

([3]) Spectre dû à MM. S. Kan (Institut d'Électronique fondamentale de la Faculté des Sciences d'Orsay) et G. Massiot (Institut de Chimie des Substances naturelles, 91190 Gif-sur-Yvette).

([4]) H. Bosshardt, H. J. Veith et M. Hesse, *Org. Mass. Spectrometry*, 6, 1972, p. 325.

([5]) E. Lerch et M. Hesse, *Helv. Chim. Acta*, 55, 1972, p. 1883.

([6]) H. O. Bernhard, I. Kompis, S. Johne, D. Groger, M. Hesse et H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, 56, 1973, p. 1266.

([7]) R. Sarfati, *Thèse Doctorat d'État*, Paris, 1971.

R. H., M. L. et A. C. :
U. E. R. de Chimie thérapeutique,
rue Jean-Baptiste-Clément,
92290 *Chatenay-Malabry;*

B. C. D., H.-P. H. et P. P. :
Institut de Chimie des Substances naturelles
du C. N. R. S.,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Examen par RMN et infrarouge des énamidoesters obtenus dans la réaction de Reformatsky sur le succinimide.* Note (*) de Mmes **Slavka Pavlov**, **Liliane Lacombe** et M. **Vladimir Arsenijević**, présentée par M. Henri Normant.

Les énamidoesters provenant du succinimide existent sous les formes *cis* et *trans*, qui présentent en infrarouge des fréquences ν (C=O) lactame, ν (C=O) ester et ν (C=C) différentes. Dans chaque paire d'isomères, celui fondant le plus bas contient une liaison hydrogène intramoléculaire qui indique que le groupe NH et l'ester sont *cis*, ce que confirme la spectroscopie de RMN.

La mésomérie existant dans ces composés fait que les bandes carbonyle sont, en infrarouge, très déplacées de leurs positions habituelles.

Nous avons récemment montré ([1]) que la réaction de Réformatsky entre le succinimide (ou des dérivés azotés bifonctionnels de l'acide succinique) et un ester (particulièrement *t*-butylique) de l'acide bromacétique, α-bromopropionique ou bromosuccinique fournit des énamidoesters possédant un cycle γ-lactamique. Dans les spectres infrarouges de ces produits, les bandes carbonyle ont des fréquences considérablement déplacées, notamment celle du C=O lactamique; d'autre part, la double liaison exocyclique rend possible une isomérie *cis-trans*, décrite pour ce type de produit uniquement chez le β-acétylaminocrotonate d'éthyle [([2]), ([3])]. Les propriétés spectroscopiques de ces énamidoesters étant relativement peu connues, nous nous proposons de discuter dans cette Note les renseignements que la RMN et l'infrarouge apportent sur leur structure et leur configuration.

La préparation des composés **1** A-**4** A (tableau I) et **5**-**8** (tableau II), a été décrite dans une Note précédente. Les composés **1** B-**4** B sont obtenus par isomérisation des composés **1** A-**4** A, soit spontanément (dans le cas du composé **1** A), soit par action durant quelques minutes de la potasse méthanolique à l'ébullition. L'acide α-(oxo-2-pyrrolidinylidène-5) propionique **9** est préparé par clivage du groupe *t*-butylique de l'ester **4** A à basse température ([4]).

La réaction de Réformatsky ne fournissant que des esters insaturés au lieu de l'hydroxypyrrolidinone substituée attendue ou de son tautomère ouvert [([5]), ([6])], on peut envisager les trois structures suivantes :

A B C

La structure **C** est immédiatement exclue par l'examen du spectre de RMN : ainsi, pour les paires **3** A, **3** B et **4** A, **4** B, le déplacement chimique du signal du méthyle (triplet avec J ≃ 1-2 Hz, δ ≃ 1,8) est caractéristique d'un CH_3 sur une double liaison. Son irradiation fait apparaître pour les méthylènes 3 et 4 du cycle lactamique un spectre de type AA'BB' symétrique prévu pour les formes **A** et **B**. Pour les couples **1** A, **1** B et **2** A, **2** B le même type de spectre est obtenu par irradiation du proton éthylénique (triplet faiblement couplé, J ≃ 1,5-2 Hz), comme prévu pour une double liaison exocyclique.

Pour attribuer leur structure aux isomères *cis-trans* on peut se servir du déplacement chimique du méthylène en 4 quand R = CH_3, H ([7a]) et du déplacement chimique du

méthylène en 4 quand R = H. Dans les produits **B** (tableau I), les protons du méthylène en 4 sont déblindés d'environ 40 Hz à 100 MHz par rapport aux protons en 4 dans leurs isomères **A**.

TABLEAU I

Spectres infrarouges et de RMN de carbalcoxyalcoylidène-5-pyrrolidinone-2

(Stéréoisomères A et B, R″ = H)

				Infrarouge (ν_{max}, cm^{-1})				RMN (parties par million, TMS) (e)			
N°	R	R′	(°C)	(a)	(b)	(c)	(d)	δ_3	δ_4	δ_R	J_{R4} (Hz)
1 A...	H	C_2H_5	80-81	1640	1750	1680	3 430 3 350	2,5	2,8	5,0	1,4
1 B...	H	C_2H_5	135-136	1635 1645	1730 1760	1690 1710	3 200 3 440	2,55	3,2	5,35	2
2 A...	H	*t*-C_4H_9	52	1645	1750	1685	3 440 3 360	2,45	2,8	4,9	1,46
2 B...	H	*t*-C_4H_9	105	1635 1645	1730 1750	1690 1700	3 200 3 420	2,5	3,2	5,27	2
3 A...	CH_3	C_2H_5	82-83	1635	1740	1680	3 430 3 360	2,5	2,8	1,75	0,9
3 B...	CH_3	C_2H_5	162	1640 1650	1720 1738	1670 1695	3 200 3 420	2,5	3,2	1,9	1,6
4 A...	CH_3	*t*-C_4H_9	83	1630	1745	1680	3 420 3 340	2,55	2,8	1,75	-
4 B...	CH_3	*t*-C_4H_9	173	1635 1645	1725 1740	1675 1690	3 200 3 430	2,5	3,2	1,83	-

(a) $>C=C<$; (b) $>C=O$ amide; (c) $>C=O$ ester; (d) $>NH$; (e) 100 MHz, $CDCl_3$.

Les indications fournies par les déplacements chimiques des protons éthyléniques sont en bon accord avec les configurations proposées. En effet, on peut calculer ([8]), $\delta_{1A} = 5{,}02$ et $\delta_{1A} = 5{,}20$: les déplacements trouvés sont $\delta_{1A} = 5{,}0$ et $\delta_{1B} = 5{,}35$. Pour le proton éthylénique des produits **2** A et **2** B le calcul donne 4,38 et 5,09 respectivement; expérimentalement on trouve $\delta_{2A} < \delta_{2B}$, ce qui est satisfaisant. Les constantes de couplage allylique J_{R4} sont différentes pour les deux isomères : on sait d'ailleurs ([7b]) que dans les composés de types voisins de ceux étudiés ici, on trouve $J_{trans} > J_{cis}$.

Les spectres infrarouges composés de la série **A** (danc CCl_4 ou $CHCl_3$, en cm^{-1}) sont rassemblés sur le tableau I. Les positions des bandes de ces énamidoesters, comme d'ailleurs de ceux possédant le cycle de la phtalimidine, décrites antérieurement par l'un de nous [([9]), ([10])], sont caractéristiques pour ce système conjugué; l'effet mésomère, par déplacement des charges, réduit fortement la constante de force des liaisons C=C et C=O de l'ester, abaissant la fréquence et augmentant l'intensité des bandes. Le doublet de l'azote engagé dans cette redistribution des électrons ne contribue plus au caractère amidique du cycle de sorte que son carbonyle absorbe presque comme celui de la cyclopentanone. Cette élévation de fréquence du carbonyle amidique semble caractéristique pour les autres énamidoesters ([11]).

A la différence des composés de la série **A** dont les bandes d'absorption sont symétriques et pointues, les bandes des isomères **B** (région entre 1 600 et 1 750 cm^{-1}) sont dissymétriques et possèdent un épaulement ou deux pics séparés. Une telle apparence peut provenir de la présence des deux isomères de conformation *s-cis* et *s-trans* ce qui a déjà été mis en évidence par plusieurs auteurs ([16]) dans des composés ayant le carbonyle conjugué avec la double liaison éthylénique. D'autre part, il est très vraisemblable que les composés de la série **A** ne contiennent que la forme *s-cis* par suite de la liaison intramoléculaire entre le carbonyle de l'ester et le groupement NH, ce qui explique la symétrie et l'unicité de leurs bandes C=O et de la bande de liaison C=C.

TABLEAU II

Spectres infrarouges des carbalcoyalcoylidène-5-pyrrolidinone-2 de configuration A

N°	R	R′	R″	F (°C)	Infrarouge (ν_{max}, cm^{-1}) (a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
5.	CH_3	C_6H_5	H	127	1630	1740	1690	3 350	–	–
6.	CH_2COOH	C_2H_5	H	130	1640	1745	1685	3 340	1710	2 982
7.	H	C_2H_5	CH_3	122	1630	1750	1710	–	–	–
8.	H	C_2H_5	C_6H_5	141-142	1625	1750	1705	–	–	–
9.	CH_2COOCH_3	C_2H_5	H	90-91	1635	1745	1685	3 340	–	–
10.	CH_3	H	H	184	1630	1675	–	3 290	1710	2 940

(a) >C=C<; (b) >C=O amide; (c) >C=O ester; (d) >NH; (e) >C=O acide; (f) —OH.

Les spectres infrarouges des produits **5-8** présentent des bandes fines et très similaires à celles du produit **4** A, ce qui suggère qu'ils ont la configuration **A**; de même, il est très vraisemblable que dans les produits **7** et **8** n'existe que le conformère *s-cis*, favorisé par l'interaction du dipôle formé entre l'azote et l'oxygène du carbonyle de l'ester.

Le spectre de l'acide-ester **6** est intéressant par le fait qu'il possède quatre fines bandes dans la région discutée, dont celle à 1 710 (C=O de l'acide) disparaît après un traitement de **6** par le diazométhane (diester **9**), mais l'intensité de la bande à 1 745 est sensiblement augmentée et accompagnée de la perte de symétrie : il est évident que la bande de l'ester non conjugué recouvre celle du lactame.

Dans le cas de l'énamidoacide **10**, le spectre infrarouge ne fournit pas de renseignement sur la géométrie de la double liaison, mais après action du diazométhane, l'énamidoester régénéré possède la configuration du produit de départ (**4** A).

(*) Séance du 19 novembre 1973.

(1) S. PAVLOV, D. STEFANOVIĆ et V. ARSENIJEVIĆ, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1649.
(2) C. A. GROB, *Helv. Chem. Acta*, 33, 1950, p. 1787.
(3) T. KATO, H. JAMANAKA et J. KAWAMATA, *J. Pharm. Soc. Japan*, 89, 1969, p. 1637.
(4) D. A. CORNFORTH, A. E. OPARA et D. READ, *J. Chem. Soc.*, 1969, p. 2799.
(5) Y. GOURIOU, C. FAJAT et A. FOUCAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2293.
(6) R. CHIRON et Y. GRAFF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 575.
(7) L. M. JACKMAN et S. STERNHELL, *Application of Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy in org. chem.*, 2e éd., Pergamon Press, 1969; (*a*) p. 170-172; (*b*) p. 323.

(8) U. E. Matter, C. Pascual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon et S. Sternhell, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 691-697.

(9) L. Arsenijević et V. Arsenijević, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4943.

(10) L. Arsenijević et D. Stefanović, *Bull. Soc. chim. Beograd*, 35, 1970, p. 209.

(11) Leurs fréquences (C=O amide, en cm^{-1}) sont les suivantes : acétylamino-3 crotonate d'éthyle (1 705, CCl_4); acétylamino-3 cinnamate d'éthyle (1 713) (12); (oxo-2-pipéridinylidène-6) acétate de *t*-butyle (1 710, CCl_4); α-(oxo-2-piperidinylidène)-propionate de sec-butyle (1 705) (13); phtalimidinylidène acétate d'éthyle (1 727) (10); α-(phtalimidinylidène)-propionate de sec-butyle (1 723) (9); oxo-4-pyrrolizidinylidène-3 acétate d'éthyle (1 720, KBr) [(14), (15)].

(12) T. Kato, H. Jamanaka et T. Hozumi, *J. Pharm. Soc. Japan*, 91, 1971, p. 740.

(13) L. Arsenijević et V. Arsenijević, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3403.

(14) F. Micheel et W. Flitsch, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 1749.

(15) F. Micheel, Communication privée.

(16) J. Kossanyi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 704.

Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté de Pharmacie,
8, *rue du Docteur-Subotića,*
Belgrade, Yougoslavie

et

Laboratoire de Chimie organique
des Hormones,
Collège de France,
11, *place Marcellin-Berthelot,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode univoque de cétolisation mixte sous contrôle cinétique.* Note (*) de M. **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Henri Normant.

Les énolates lithiens de cétones se forment facilement par échange entre le bromure de lithium et les énolates sodiques. Les réactifs obtenus se comportent vis-à-vis des aldéhydes et des cétones, à basse température, comme des dérivés de Grignard, sans qu'il soit observé une équilibration entre les différents cétolates possibles.

La cétolisation, voie d'accès commode aux cétones α-éthyléniques, n'est pas équivoque lorsqu'une cétone symétrique est condensée sur elle-même. En revanche, si deux cétones différentes sont mises en œuvre, le résultat peut être complexe par suite de la formation possible de plusieurs cétols. De plus, même pour une réaction entre cétone et aldéhyde où, en principe, est attendu un seul cétol (deux si la cétone de départ est dissymétrique), la méthode perd une partie de son intérêt car, sauf dans quelques cas bien classiques, la pureté des produits obtenus laisse souvent à désirer, ce qui se traduit par des signaux inattendus sur les spectres de RMN.

Nous avons préparé des β-cétols purs en opposant, à basse température, des énolates lithiens de cétones à des aldéhydes ou à des cétones antagonistes suivant le schéma

$$-CO-CH\Big< \xrightarrow[\text{THF, }-15^\circ]{NaNH_2} -\underset{\displaystyle ONa}{\underset{|}{C}}=C\Big< \xrightarrow[\text{THF, }-45^\circ]{LiBr} -\underset{\displaystyle OLi}{\underset{|}{C}}=C\Big<$$

$$\underset{\text{THF, }-70^\circ,\ -60^\circ}{\overset{>C=O}{\rightleftarrows}} >\underset{\displaystyle OLi}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CO- \xrightarrow[0^\circ]{H_2O} >\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CO-$$

C'est ainsi que la condensation de l'énolate de l'acétone avec la diéthylcétone donne uniquement le cétol **1**, tandis que la réaction entre l'énolate de la diéthylcétone et l'acétone conduit exclusivement à l'isomère **2**. Un seul cétol est chaque fois obtenu; mais si nous laissons les milieux revenir à la température ambiante avant l'hydrolyse, un mélange des trois cétols possibles **1**, **2** et **5** est alors observé. La réaction est donc sous contrôle cinétique à basse température.

Nous avons généralisé cette méthode de cétolisation mixte et nos premiers résultats sont groupés dans le tableau.

Ces résultats appellent quelques commentaires :

— Il s'agit de réactions équilibrées; nous avons volontairement condensé l'énolate avec le dérivé carbonylé mole à mole. Le rendement peut être augmenté par rapport à l'un des constituants du couple si l'on utilise un excès de l'autre.

— Ces condensations, sous contrôle cinétique, peuvent servir à établir une échelle grossière de la réactivité des dérivés carbonylés dans la réaction de cétolisation. Par exemple, un grand excès d'un mélange en parties égales d'acétone et de diéthylcétone, opposé à l'énolate de l'acétone, ne conduit qu'au seul cétol **5**.

TABLEAU

Cétone énolisée	Cétone ou aldéhyde antagoniste	Cétol obtenu	É (°C/mmHg)	Rdt %	N°
$CH_3{-}CO{-}CH_3$	$C_2H_5{-}CO{-}C_2H_5$	$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COH{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5}$ [1]	$84\text{-}85/_{12}$	55	1
$C_2H_5{-}CO{-}C_2H_5$	$CH_3{-}CO{-}CH_3$	$C_2H_5{-}CO{-}\underset{\underset{CH_3}{\mid}}{CH}{-}COH{<}^{CH_3}_{CH_3}$	$80\text{-}81/_{12}$	44	2
$CH_3{-}CO{-}CH_3$	$C_6H_5{-}CO{-}CH_3$	$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{\mid}}{COH}{-}C_6H_5$ [2]	$89\text{-}90/_{0,1}$	40	3
$C_6H_5{-}CO{-}CH_3$	$CH_3{-}CO{-}CH_3$	$C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}COH{<}^{CH_3}_{CH_3}$	$94\text{-}97/_{0,1}$	56	4
$CH_3{-}CO{-}CH_3$	$CH_3{-}CO{-}CH_3$	$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COH{<}^{CH_3}_{CH_3}$ [3]	$57/_{10}$	60	5
$CH_3{-}CO{-}CH_3$	$CH_3{-}CO{-}CH{=}CH{-}C_6H_5$	$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{\mid}}{COH}{-}CH{=}CH{-}C_6H_5$		98 (*)	6
$CH_3{-}CO{-}CH_3$	$n\text{-}C_3H_7{-}CHO$	$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CHOH{-}C_3H_7$ [3]	$87\text{-}89/_{10}$	50	7
$CH_3{-}CO{-}CH_3$	$C_6H_5{-}CHO$	$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CHOH{-}C_6H_5$ [4]	$105\text{-}108/_{0,1}$	{ 61 (**) 30 (**) }	8
$n\text{-}C_3H_7{-}CO{-}CH_3$	$n\text{-}C_3H_7{-}CHO$	{ $C_3H_7{-}CO{-}CH_2{-}CHOH{-}C_3H_7$ $CH_3{-}CO{-}\underset{\underset{C_2H_5}{\mid}}{CH}{-}CHOH{-}C_3H_7$ [5] }	$105\text{-}108/_{10}$	77	{ 9 10

Les structures ont été vérifiées par analyse carbone-hydrogène, spectres infrarouges et de RMN. Sauf dans un cas, le rapport énolate/cétone est égal à 1.

(*) Énolate/benzalacétone = 4; le rendement est calculé par rapport à la benzalacétone sur le produit brut dont le spectre de RMN est correct; le cétol ne supporte pas une élévation de température.

(**) Il s'agit respectivement du rendement brut et après distillation; les spectres de RMN sont pratiquement superposables; le cétol supporte mal une élévation de température.

— Lorsque deux cétols régio-isomères se forment, nos résultats traduisent la cinétique de la condensation. C'est ainsi que les cétols **9** et **10** sont obtenus dans le rapport 45/55.

— L'addition sur la benzalacétone se fait exclusivement en 1,2.

— Des cétones α-éthyléniques, d'un accès relativement difficile, peuvent être aisément préparées :

$$C_6H_5-CO-CH=C(CH_3)_2$$ (6) (Rdt quantitatif)

et

$$C_6H_5-C(CH_3)=CH-CO-CH_3$$ (7) (Rdt 60 %)

respectivement à partir des cétols **4** et **3** par déshydratation en présence de 5 % d'acide oxalique.

Nous avons essayé d'autres méthodes de métallation. La sodation préalable de la cétone par le ter-amylate de sodium ne semble pas convenir à la suite des opérations. L'emploi du complexe naphtalène-sodium-THF conduit à des rendements un peu plus faibles. Enfin, la préparation directe des énolates lithiens au moyen de *i*-PrNLi au sein du THF ne nous a pas donné, au stade actuel de nos recherches, un bon résultat.

D'autres réactions ont été abordées; par exemple, l'énolate lithien de l'acétone s'additionne uniquement en 1,4 sur l'éthylidène malonate d'éthyle pour conduire à un di-ester δ-cétonique.

Nous poursuivons l'étude de la réactivité des énolates lithiens de cétones dans différents domaines.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) A. Chaney et M. J. Astle, *J. Org. Chem.*, 16, 1951, p. 57.
(2) P. Canone et L. C. Leitch, *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 1761.
(3) *Organic Reaction*, XVI, John Wiley and Sons, New-York.
(4) B. Kubota et T. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1, 1926, p. 15.
(5) G. M. Steinberg, H. B. Hass et E. T. Mc Bee, *J. Org. Chem.*, 13, 1948, p. 413.
(6) E. A. Braud et J. A. Coles, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2012.
(7) L. I. Smith et K. L. Howard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 165.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Synthèse organométallique,
11, *quai Saint-Bernard,*
Bât. F.
75230 *Paris* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Vinyl-1 chloro-2 cyclopropanes disubstitués-1.2.* Note (*)

de Mlle **Suzanne Ducher**, MM. **Jean-Philippe Sudre** et **Roger Vessière**, présentée par M. Henri Normant.

Condensés à des esters ou nitriles α-éthyléniques α-chlorés, les esters et nitrile α-chlorovinylacétiques permettent la synthèse de vinyl-1 chloro-2 cyclopropanes disubstitués-1.2. La configuration des isomères formés est précisée par voie chimique ou d'après les données spectrales RMN.

La condensation, en milieu basique, d'ester et nitrile α-chlorovinylacétiques et de chloroéthyléniques à double liaison activée, selon la méthode de Mc Coy [(1), (2)], permet la synthèse de vinyl-1 chloro-2 cyclopropanes :

$$CH_2=CH-CH\begin{matrix}Cl\\Y\end{matrix} + \begin{matrix}R^1\\R^2\end{matrix}C=C\begin{matrix}Cl\\Z\end{matrix} \xrightarrow{HNa} \text{cyclopropane: } \begin{matrix}R^1\\R^2\end{matrix}C-C\begin{matrix}Cl\\Z\end{matrix},\ C(CH=CH_2)(Y)$$

$Y = COOCH_3$, CN;

$Z = COOCH_3$, CN.

Le mode opératoire est identique à celui utilisé au départ d'éthyléniques non chlorés (3), et, de même, le rendement en cyclopropanes formés est amélioré par l'emploi de solvant basique.

Lorsque $R^1 = R^2 = H$ et $Y = COOCH_3$, un seul des deux isomères théoriquement attendus est formé, quel que soit le solvant utilisé et c'est toujours l'isomère où Y et Z sont du même côté du cycle (que nous appellerons isomère *cis*).

TABLEAU I

Substrat $CH_2=CH-CHCl-COOCH_3$: formation d'un seul isomère

Réactif	Cyclopropane	p% produit isolé		Constantes physiques Analyse %	RMN		
		Toluène	HMPT		Proton	$\delta.10^{-6}$ (CCl_4)	J Hz
$CH_2=CCl-COOCH_3$	H_A, H_B, Cl, $CH=CH_2$, $COOCH_3$, $COOCH_3$ **1a**	16	23	E_{13} = 118-120°C n_D^{22} = 1,4760 Calc. / Tr. 49,54 C 49,64 5,05 H 4,95 16,06 Cl 16,10	H_A H_B $CH_2=CH$ $COOCH_3$	1,62 2,38 5,09 à 6,26 3,65 et 3,72	AB = 7 cis = 11 trans = 17 gem = 2
$CH_2=CCl-CN$	H_A, H_B, Cl, $CH=CH_2$, $COOCH_3$, CN **2a**	16	40	E_{10} = 111-112°C n_D^{21} = 1,4722 Calc. / Tr. 51,89 C 51,32 4,32 H 4,32 18,92 Cl 19,18 7,57 N 7,61	H_A H_B $CH_2=CH$ $COOCH_3$	1,92 2,50 5,17 à 6,60 3,77	AB = 8 cis = 10 trans = 17 gem = 2

La configuration du produit **1** *a* est établie par voie chimique par la suite de transformations :

di-ester **1** *a* → diacide **7** → anhydride **8**,

la cyclisation très facile du diacide en anhydride, sous l'action du chlorure d'acétyle à froid, précise sans ambiguïté la position primitive de Y et Z du même côté du cycle.

TABLEAU II

	F°C	Analyse % Calc.		Tr.	RMN Proton	$\delta \cdot 10^{-6}$ (CD_3-CO-CD_3)	J Hz
H_A, H_B, CH=CH_2, Cl, COOH, COOH **7**	121-122	44,21 3,68 18,42	C H Cl	43,99 3,66 18,25	H_A H_B CH_2=CH COOH	1,80 2,45 5,29 à 6,42 10,64	AB = 7 cis = 10 trans = 18 gem = 2
H_A, H_B, CH=CH_2, Cl, CO, O, CO **8**	81-82	48,84 2,91 20,34	C H Cl	48,83 3,07 19,75	H_A H_B CH_2=CH	2,32 2,78 5,52 à 6,05	AB = 7

La structure de **2** *a* n'a pu être démontrée par voie chimique en raison de l'importante résinification qui caractérise tout essai de transformation de la fonction nitrile, mais est établie par comparaison des données RMN avec celle de **1** *a*. Étant donné qu'un proton cyclanique situé en *cis* par rapport à un groupement attracteur, résonne à champ plus faible que s'il est situé en *trans* [(4), (5)], et que l'ordre de l'électronégativité des groupements attracteurs est (6) :

$$CN > COOR > Cl > CH=CH_2,$$

le remplacement de COOR par CN doit être plus sensible sur celui des protons géminés qui est situé en *trans*. L'expérience montre que c'est le proton le plus blindé qui subit le déplacement chimique le plus grand :

	1 *a*	**2** *a*	Δδ
δH_A	1,62	1,91	0,29
δH_B	2,38	2,50	0,12

ce qui est en accord avec la structure **2** *a* où Y et Z sont du même côté du cycle.

La synthèse de **1** *a* et **2** *a* est donc spécifique. Il faut noter que c'est aussi la règle lorsqu'on forme des cyclopropanes chlorés en condensant des α-dichloroesters $Cl_2CH-COOR$ à des éthyléniques $CH_2=C(R')-COOR''$ puisque seul l'isomère *cis* (ces deux fonctions esters du même côté du cycle) est obtenu (7).

Lorsque $R^1 = R^2 = H$ et Y = CN, la réaction engendre des masses charbonneuses et le rendement en cyclopropanes isolés est faible :

Z = $COOCH_3$, cyclopropanes **3**, 16 % dans le toluène, 35 % dans HMPT;
Z = CN » **4**, 5 % » le » 28 % » »

mais les deux isomères *cis* (Y et Z du même côté du cycle) et *trans* sont simultanément obtenus, dans l'un et l'autre solvants. Les proportions relatives des deux isomères formés et leurs configurations sont déterminées d'après les spectres de RMN.

TABLEAU III

Substrat $CH_2=CH-CHCl-CN$: Obtention des deux isomères							
Réactif	Cyclopropane	p% produit formé		Constantes Physiques Analyse %	RMN		
		Toluène	HMPT		Proton	$\delta . 10^{-6}$ (CCl_4)	J Hz
$CH_2=CCl-COOCH_3$	H_A, H_B, Cl, $CH=CH_2$, CN, $COOCH_3$ **3a**	35	62	E_4=96-97°C n_D^{21}=1,4862 Calc. Tr.	H_A H_B $CH_2=CH$ $COOCH_3$	1,82 2,65 5,32 à 6,80 3,87	AB=7
	H_A, H_B, $COOCH_3$, $CH=CH_2$, CN, Cl **3b**	65	38	51,89 C 51,25 4,32 H 4,50 7,57 N 7,65 18,92 Cl 18,85	H_A H_B $CH_2=CH$ $COOCH_3$	2,08 2,42 5,32 à 6,80 3,80	AB=7
$CH_2=CCl-CN$	H_A, H_B, Cl, $CH=CH_2$, CN, CN **4a**	30	74	E_4=85-87°C Calc. Tr.	H_A H_B $CH_2=CH$	2,37 2,83 5,60 à 5,86	AB=8
	H_A, H_B, CN, $CH=CH_2$, CN, Cl **4b**	70	26	55,26 C 55,16 3,29 H 3,45 18,42 N 17,96 23,02 Cl 23,24	H_A H_B $CH_2=CH$	2,47 2,73 5,60 à 5,86	AB=8

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) L. L. Mc Coy : (*a*) *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 6568; (*b*) *J. Org. Chim.*, 25, 1960, p. 2078; (*c*) *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6416; (*d*) *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2246; (*e*) *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4312.

(2) G. Bonavent, M. Causse, M. Guitard et R. Fraissé-Julien, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 2462.

(3) S. Ducher, J. P. Sudre et R. Vessière, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 575.

(4) A. Pavia, J. Wylde, R. Wylde et E. Arnal, *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 2709.

(5) G. Gibert et J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2410.

(6) G. Schrumpf, *Tetrahedron Letters*, 30, 1970, p. 2571.

(7) Y. Kawakami, K. Tajima et T. Tsubuta, *Tetrahedron*, 29, n° 9, 1973, p. 1179.

Groupe de Recherche de Chimie organique II,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
Complexe Scientifique des Cézeaux,
B. P. n° 45, 63170 *Aubière.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Accès à un nouveau système hétérocyclique polydiénique : Synthèse de la tétraphényl-*1.4.6.8 *thiéno* (-3.4 *g*) *phtalazine.* Note (*) de Mme **Lucette Lepage** et M. **Yves Lepage**, présentée par M. Léon Velluz.

L'action du soufre sur une dicétone aromatique orthodibenzylée a permis la synthèse d'une dicétone isobenthiophénique facilement transformée en la première thiéno (-3.4 *g*) phtalazine décrite.

Les composés possédant un système naphtoquinoïdique (de formule générale **1**) sont peu stables, seuls quelques dérivés ont pu être isolés récemment [(1), (2)].

Nous proposons l'accès à une nouvelle série du même type, celle de la thiéno (−3.4 *g*) phtalazine. Nous avons choisi de synthétiser le composé **9** parce qu'il possédait quatre phényles assez éloignés pour être coplanaires et qu'il pouvait avoir de ce fait des électrons fortement délocalisés et donc une stabilité importante.

Pour cette préparation, nous avons traité le dibenzoyl-1.2 diméthyl-4.5 benzène **2** (3) par le N-bromosuccinimide et nous avons ainsi obtenu le composé dibromé **3** qui, par réaction de Friedel et Crafts sur le benzène, donne le dibenzoyl-1.2 dibenzyl-4.5 benzène **4** nouveau, cristaux incolores, $C_{34}H_{26}O_2$ (7); F_{inst} 163°. Infrarouge (8) (KBr) ν (C=O) à 1 650 et 1 665 cm^{-1}.

Notons à cette occasion qu'au dérivé dibromé **3** correspond un diol : le dibenzoyl-1.2 dihydroxyméthyl-4.5 benzène, $C_{22}H_{18}O_4$, cristaux incolores; F_{inst} 125°. Spectre infrarouge (KBr) : ν (OH) à 3 340 et 3 400 cm^{-1}; ν (C=O) à 1 640 et 1 655 cm^{-1}. Ce diol est préparé à partir du dérivé dibromé **3** par l'intermédiaire du diacétate correspondant $C_{26}H_{22}O_6$, cristaux incolores, F_{inst} 155°.

Nous avons pu obtenir facilement le composé isobenzothiophénique **7** par une voie qui ne paraît pas avoir été explorée pour préparer des produits analogues. En effet, c'est l'action du soufre sur le composé dibenzylé **4** qui nous a permis d'avoir facilement l'isobenzothiophène dibenzoylé **7** ($C_{34}H_{22}O_2S$), cristaux jaunes (solutions fluorescentes en vert); F_{inst} 227°.

Le spectre infrarouge (KBr) de **7** indique bien la présence des substituants benzoyle à 1 645 et 1 665 cm^{-1}. Son spectre ultraviolet-visible [($CHCl_3$) : λ_{max} = 299 nm, log ε = 4,6; λ_{max} = 426 nm, log ε = 4,0] rappelle celui du diphénylisobenzothiophène correspondant (4).

- Enfin, la tétraphényl-1.4.6.8 thiéno (-3.4 *g*) phtalazine ($C_{34}H_{22}N_2S$) cherchée **9** a été produite par action de l'hydrazine (en propanol) sur la dicétone **7**. Elle se présente sous forme d'aiguilles rouges; F_{inst} 319° (en sublimant) (xylène) dont les solutions ($CHCl_3$) ont un spectre ultraviolet-visible [λ_{max} (log ε) = 297 nm (4,7); 527 nm (4,0)] très voisin de celui du diphényl-1.3 naphto (-2.3 *c*) thiophène [(C_6H_6) : λ_{max}= 513 nm, ε = 8 700)] étudié par M. P. Cava et J. P. Van Meter (1).

Les structures de ces composés **7** et **9** ont pu être démontrées par des réactions d'oxydation.

Ainsi, le dibenzoylisobenzothiophène **7**, traité par l'acide nitrique (en milieu acétique) conduit au tétrabenzoylbenzène **6** déjà connu (5); F_{inst} 261°, F_{litt} 259-261°.

De plus l'oxydation chromique de la dicétone **4** permet d'accéder à la tétracétone **6** (identification par spectrographie infrarouge et point de fusion du mélange).

D'autre part, la thiéno (-3.4 *g*) phtalazine **9**, par oxydation nitrique, fournit la dibenzoylphtalazine **5**, $C_{34}H_{22}O_2N_2$, cristaux incolores; F_{inst} 261°. Infrarouge (KBr) : ν (C=O) à 1 660 et 1 675 cm^{-1}. Par action de l'hydrazine ce composé **5** donne bien le tétrazaanthracène **8** ([5]) [F_{inst} 428°, F ([5]) 410°], obtenu aussi à partir de la tétracétone **6**.

A et B = C– ou N

Z = O, S ou N–

1

2 3 4

5 6 7

8 9 10

Le spectre ultraviolet du tétrazaanthracène **8** [($CHCl_3$), large bande à 375 nm (log ε = 4,0)] s'intercale bien entre celui du diphényl-1.4 anthracène [(EtOH) : λ_{max} = 371 nm] ([6]) et celui du tétraphényl-1.4.9.10 anthracène [(EtOH) : λ_{max} = 398,5 nm] ([6]).

Quant à l'action de l'hydrazine sur la dicétone **4**, elle conduit à la phtalazine **10** [$C_{34}H_{26}N_2$, cristaux incolores, F_{inst} 233°] qui a bien les propriétés attendues puisque d'une part elle s'oxyde (à l'aide de l'anhydride chromique en milieu acétique) en la dicétone **5** et que d'autre part, elle fournit, après traitement par le soufre à 270°, la thiéno (-3.4 *g*) phtalazine **9**.

Les conditions dans lesquelles s'effectue cette dernière réaction impliquent une grande stabilité thermodynamique de la thiéno (-3.4 *g*) phtalazine **9**, qui est par ailleurs assez peu réactive vis-à-vis des philodiènes; en effet ce composé **9** ne réagit pas avec de tels réactifs en solution à température ambiante; il ne se combine qu'à 210° avec le

N-phénylmaléimide pour donner un mélange de trois composés d'addition isomères, tous trois de formule $C_{44}H_{29}O_2N_3S$ fondant avec dissociation à 373, 362 et 265°. L'étude stéréochimique de ces composés d'addition est en cours.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

(1) (a) M. P. CAVA et J. P. VAN METER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2008; (b) M. P. CAVA, J. P. VAN METER, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 538.

(2) (a) R. C. ANDERSON et R. H. FLEMING, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1581; (b) M. J. HADDADIN. A. YAVROUIAN et C. H. ISSIDORIDES, *Ibid.*, 17, 1970, p. 1409; (c) R. KREHER et G. VOGT, *Angew. Chem. Int.*, Ed. Engl., 9 (12), 1970, p. 955.

(3) R. ADAMS et M. H. GOLD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 56.

(4) CH. DUFRAISSE et D. DANIEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5e série, 4, 1937, p. 2063.

(5) E. PROFFT, G. DRECHSLER et H. OBERENDER, *Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. Leuna Merseburg*, 2, 1959-1960, p. 259.

(6) CH. WEIZMANN, E. D. BERGMANN et L. HASKELBERG, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 391.

(7) Les analyses ont été réalisées par M. Dorme et ses collaborateurs (Université de Paris VI).

(8) Les spectres infrarouge et ultraviolet sont enregistrés sur appareils « Perkin-Elmer » 337 et 137 U. V.

U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,
Laboratoire de Chimie organique A,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Enrichissement superficiel en chrome d'alliages fer-chrome par adsorption chimique d'oxygène et de soufre.* Note (*) de MM. **Jacques Oudar, Nisso Barbouth, Antonio Trueba** et **Jacques Bénard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un grand nombre d'études récentes ont montré que la spectroscopie des électrons Auger est une technique particulièrement bien adaptée à l'analyse chimique des surfaces et que les informations qu'elle fournit concernent les toutes premières couches atomiques. Dans ce travail, nous avons utilisé cette technique pour suivre les variations de compo-

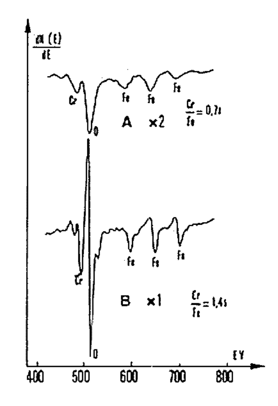


Fig. 1. — Spectre des électrons Auger sur les alliages Fe-23 % Cr.
A : surface traitée sous H_2; B : surface traitée dans H_2O-H_2.

sition superficielle d'alliages fer-chrome provoquées par des traitements à haute température dans des atmosphères à faible potentiel chimique d'oxygène et de soufre.

Nous allons tout d'abord décrire les expériences réalisées en présence d'oxygène. Nous avons utilisé un alliage Fe-23 % Cr sous forme de plaquettes polycristallines. Toutes les surfaces étaient soumises pendant 15 h à un traitement à 1 200°C sous hydrogène purifié à travers une cellule au palladium. Une partie d'entre elles était ensuite analysée superficiellement (surfaces A) afin de servir de référence. Les autres (surfaces B) étaient ensuite traitées à 1 200°C pendant 1 h dans un mélange H_2O-H_2 dont la composition ($PH_2O/PH_2 = 2.10^{-3}$) était choisie de manière à ce que le potentiel chimique de l'oxygène soit, à la température considérée, légèrement inférieur à celui qui correspond à la formation sur cet alliage de l'oxyde le plus stable (Cr_2O_3). Les travaux réalisés dans

ce laboratoire depuis plusieurs années sur différents métaux ont montré qu'il se forme généralement, après un tel traitement, une couche monoatomique complète d'adsorption ([1]).

L'examen par spectroscopie Auger était réalisé après une brève exposition à l'air ambiant, exigée par le transfert de l'appareil de traitement dans l'enceinte d'analyse. Si l'on compare les spectres obtenus sur les deux types de surface (*fig.* 1), on remarque que le rapport des hauteurs des pics du chrome et du fer Cr (490 V)/Fe (660 V) passe de 0,73 à 1,45 à la suite du traitement sous H_2O-H_2; *ce qui traduit un enrichissement superficiel notable en chrome.*

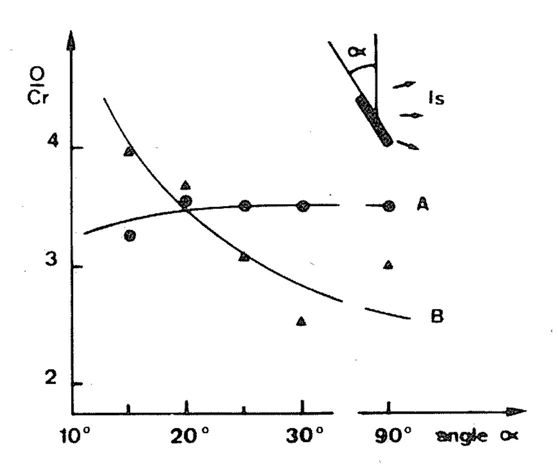


Fig. 2. — Variation du rapport O/Cr en fonction de l'angle d'incidence.
A : surface traitée sous H_2; B : surface traitée dans H_2O-H_2.

Une étude de l'évolution du rapport des hauteurs du pic de l'oxygène et du chrome O/Cr en fonction de l'angle d'incidence du faisceau primaire a été ensuite entreprise de façon comparative sur les surfaces A et B (*fig.* 2). Comme l'a montré un travail récent ([2]) une telle étude permet de distinguer une couche d'adsorption d'un composé tridimensionnel, suivant que ce rapport varie ou reste constant. En effet, dans le cas d'une couche d'adsorption la contribution des atomes adsorbés par rapport à ceux du substrat est d'autant plus forte que l'angle d'incidence du faisceau incident est faible, alors que dans le cas d'un composé tridimensionnel, la contribution respective des atomes constitutifs du composé reste identique et représentative de la stœchiométrie. On constate dans le cas présent que le rapport O/Cr reste constant pour la surface (A), ce qui indique la présence d'une couche mince d'oxyde vraisemblablement formée au cours du passage à l'air. En contrepartie, pour la surface (B), ce même rapport augmente lorsque l'angle d'incidence diminue, ce qui confirme la présence sur cette surface d'une couche chimisorbée.

Une étude électrochimique réalisée par ailleurs sur cette même surface ayant subi le traitement précité dans le mélange H_2O-H_2 a permis de constater qu'à la suite de ce traitement la surface est devenue passive aussi bien en solution aqueuse Na_2SO_4 qu'en présence d'air atmosphérique ([3]). On constate en effet qu'une brève exposition à l'air ne modifie pas les propriétés électrochimiques ainsi acquises. Il n'en est pas de même pour une surface dépourvue de couche chimisorbée (surface A) dont les caractéristiques

électrochimiques sont profondément altérées par une exposition même brève à l'air, laquelle provoque la formation anarchique d'un film mince d'oxyde, identifié par la spectroscopie Auger.

Une étude analogue a été réalisée en présence de soufre sur un alliage Fe-18 % Cr. Après traitement sous hydrogène pur dans les mêmes conditions que précédemment, les surfaces (B) subissaient un traitement de 2 h à 1 125°C dans un mélange H_2S-H_2 dont

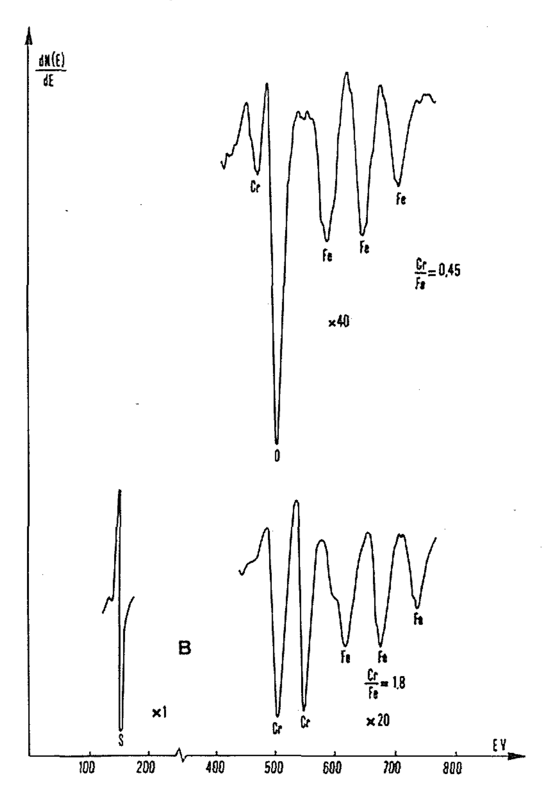


Fig. 3. — Spectre des électrons Auger sur les alliages Fe-18 % Cr.
A : surface traitée sous H_2; B : surface traitée dans H_2S-H_2.

la teneur en H_2S ($PH_2S/PH_2 = 1.10^{-4}$) était très légèrement inférieure à celle qui correspond à la formation du sulfure CrS. A l'issue de ce traitement la formation d'une couche complète d'adsorption correspondant à 52.10^{-9} g/cm² a été observée grâce à l'utilisation de radiotraceur ^{35}S et mesure de la radioactivité superficielle. L'analyse de cette surface par spectroscopie Auger a révélé que le traitement en milieu H_2S-H_2 provoque un enrichissement superficiel important en chrome (*fig.* 3); on constate en effet que le rapport Cr (490 V)/Fe (660 V) passe de 0,45 à 1,8.

En conclusion, *ces expériences montrent que l'adsorption de l'oxygène ou du soufre provoque une remontée sélective du chrome à la surface de l'alliage* conformément aux hypothèses de Moreau et Bénard formulées dès 1956 ([4]). Il est satisfaisant de constater

que c'est le constituant de l'alliage dont l'affinité est la plus forte pour l'adsorbat qui participe de façon sélective à la liaison dans la couche d'adsorption.

On peut prévoir que ces conclusions établies dans le cas d'un système gaz-métal particulier sont susceptibles d'une généralisation à d'autres systèmes.

(*) Séance du 14 janvier 1974.

(1) J. Bénard, *Catalysis Reviews*, 3 (1), 1969, p. 93.
(2) M. Perdereau, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 448.
(3) N. Barbouth, J. Oudar et J. Bénard, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 45, 1973, p. 496.
(4) J. Moreau et J. Bénard, *J. Chim. phys.*, 1956, p. 787.

Laboratoire de Métallurgie
et Physicochimie des Surfaces,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Résolution de l'interférence spectrale* P K_α *et* Ca 2 K_β *par méthodes spectrométriques de rayons* X. *Application à la détermination du phosphore dans les sulfates de calcium de synthèse.* Note (*) de MM. **Maurice Romand, Jean-Paul Chantegraille, Bernard Grubis** et **Michel Murat**, présentée par M. Jean Wyart.

L'interférence spectrale entre les raies P K_α d'ordre 1 et Ca K_β d'ordre 2 est résolue soit par utiilsation d'un cristal de germanium associé à une excitation X classique soit par excitation électronique ou quasi électronique, sélective de la radiation P K_α. La méthode donne des résultats encourageants en ce qui concerne l'analyse du phosphore dans les sulfates de calcium synthétiques industriels.

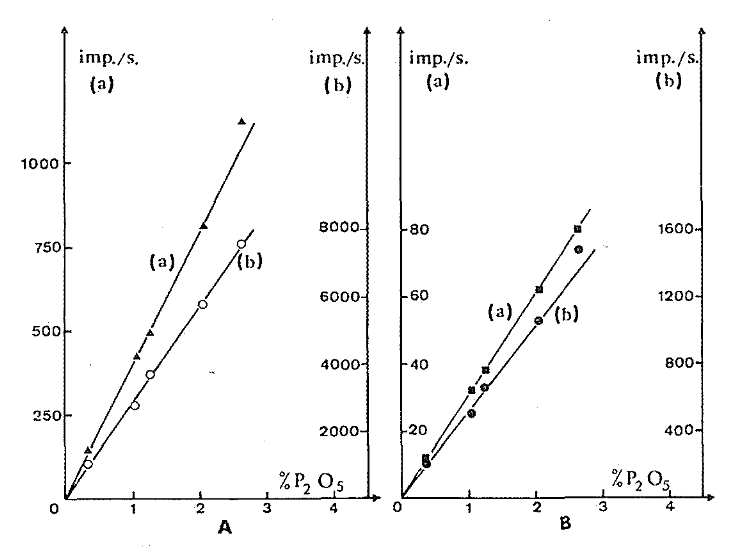
La réactivité des « phosphogypses » sous-produits de la fabrication industrielle de l'acide phosphorique (1) est très fortement influencée par la présence des impuretés (phosphore, fluor, aluminium, fer, etc.). La détermination du phosphore par les méthodes conventionnelles de la chimie analytique est longue et fastidieuse (2). Nous décrirons dans cette Note les possibilités offertes par la spectrométrie de rayons X dans ce domaine.

L'analyse par fluorescence X du phosphore dans les échantillons minéralogiques calciques est connue pour être très délicate. Outre les problèmes généraux liés aux faibles concentrations d'une part, aux effets granulométriques et aux effets de matrice d'autre part, la détermination de faibles teneurs en phosphore en présence de fortes concentrations en calcium est gênée par un recouvrement spectral perturbateur lorsque sont utilisés les cristaux analyseurs usuels de PE (pentaérythritol) ou d'EDDT (éthylène-diamine ditartrate). Les réflexions harmoniques d'ordre 2 de Ca $K_{\beta_{1,3}}$ (λ = 3,089 Å) et de Ca K_{β_5} (λ = 3,074 Å) interfèrent en effet avec la raie d'analyse P $K_{\alpha_{1,2}}$ d'ordre 1 (λ = 6,158 Å). Malheureusement cette interférence n'est pas résolue complètement par la discrimination d'amplitude, d'où la difficulté de la détermination précise du phosphore. Fabbi (3) et Tertian (4) ont cependant obtenu d'intéressants résultats à l'aide d'un cristal de PE et ceci en opérant une correction mathématique du recouvrement spectral. Nous avons quant à nous recouru à deux techniques différentes. La première utilise une lame de germanium (111) en liaison avec une excitation photonique X classique, la seconde emploie une excitation électronique ou quasi électronique de P K_α dans des conditions telles que l'excitation de Ca K_β n'ait pas lieu.

L'utilisation du cristal de germanium taillé suivant (111) permet d'éliminer les réflexions harmoniques d'ordre 2. Cette propriété liée à la structure cristallographique a déjà été utilisée pour résoudre l'interférence spectrale considérée (5). Ce cristal présente de plus, divers avantages par rapport au PE : insensibilité aux variations de température ambiante y compris aux grands angles de diffraction (6), pouvoir de réflexion et rapport pic/fond nettement favorables pour la raie K_α du phosphore. En conséquence le cristal de germanium est utilisé dans ce travail quel que soit le mode d'excitation expérimenté. Dans une première série de manipulations l'excitation est réalisée à l'aide d'un tube scellé classique à anticathode de chrome (50 kV, 50 mA).

Dans une seconde étape nous explorons une solution qui consiste à n'exciter que la radiation P K_α d'énergie 2,013 keV. Cette excitation sélective peut en effet être réalisée à l'aide de tubes à gaz à cathode froide d'aluminium. Deux possibilités sont actuelle-

ment offertes dans ce domaine. La première fait appel au tube sans fenêtre à « électrons rétrodiffusés » ou tube « mixte » ([7]). L'excitation de l'échantillon est assurée conjointement par le spectre X et le faisceau d'électrons respectivement émis et diffusé par une anticathode de tungstène. La seconde fait appel au tube à « électrons inertiels directs » ([8]). Dans ce dispositif également sans fenêtre, le faisceau électronique venant irradier l'échantillon passe par inertie à travers une grille de nickel à larges mailles jouant le rôle d'anode. Dans le premier cas l'excitation est réalisée sous 6 kV et 4 mA, dans le second sous 4 kV et 2 mA, ce qui a pour conséquence une excitation négligeable ou nulle des radiations Ca K_β d'énergie 4,02 keV environ.



Résultats analytiques de la détermination du phosphore dans les phosphogypses par les différentes méthodes d'excitation.

Dans chaque méthode, la détection de P K_α est assurée à l'aide d'un compteur proportionnel à flux gazeux argon-méthane.

Les échantillons pulvérulents préalablement séchés à 120°C sont fondus à 1 100°C à l'aide de tétraborate de lithium $Li_2B_4O_7$ dans le rapport de 1 à 8 puis sont coulés sous forme de perles dans des coupelles appropriées d'OPR 3.

Nos résultats (*fig.*) sont fournis en fonction des données de l'analyse chimique conventionnelle (% de P_2O_5 total des échantillons initiaux séchés à 120°C) ([9]). Ceux relatifs à l'utilisation du tube de chrome et du cristal de germanium (*fig.* A) sont obtenus soit sur perle de borax (courbe *a*) soit sur poudre compactée sous 1 600 bars (courbe *b*). Ceux relatifs à l'utilisation du tube « mixte » (*fig.* B, courbe *a*) et du tube à « électrons inertiels directs » (*fig.* B, courbe *b*) sont obtenus sur perles.

Les analyses, dans les conditions expérimentales précitées à l'aide des tubes de chrome, « mixte » et à « électrons inertiels directs » montrent que les sensibilités des diverses techniques sont respectivement égales à 7 800, 600 et 10^4 impulsions par seconde et pour-cent de phosphore dans le cas des perles et à 6 200 impulsions par seconde et pour-cent de phosphore dans le cas de l'échantillon compacté. L'excitation par le tube

de chrome conduit cependant, pour la raie K_α du phosphore à des rapports pic/fond nettement favorables.

Signalons enfin que l'utilisation des perles au borax se prête particulièrement bien aux techniques d'excitation électronique par tubes à gaz et à leurs exigences.

En conclusion, ces données préliminaires laissent à penser que les techniques d'analyses utilisées dans ce travail sont particulièrement bien adaptées à la résolution de l'interférence spectrale P K_α et Ca 2 K_β et par conséquent à la détermination quantitative du phosphore dans les matrices calciques en général.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

(1) A. V. SLACK *Phosphoric Acid*, Fertilizer Science and Technology Series, Marcel Dekker Inc., New-York, 1968 (2 volumes).

(2) J. FRÖCHEN et P. BECKER, *The Int. Superphosphate Manufacturers association Technical Meeting*, Stockholm, 1959, paper LE/59/59, p. 846; K. MURAKAMI, H. TANAKA et K. SATO, *Gypsum and Lime* (Japan), 91, 1967, p. 249.

(3) B. P. FABBI, *Appl. Spectrosc.*, 25 (1), 1971, p. 41.

(4) R. TERTIAN, *X-Ray Spectrometry*, 1, 1972, p. 83.

(5) P. HURLEY, *6th X-Ray Analytical Conference*, Southampton, 1968; B. GRUBIS, *Revue du G. A. M. S.*, 5 (2), 1968, p. 1996; B. E. LEAKE et coll., *Chem. Geol.*, 5, 1969, p. 7; S. FREGERSLEV et J. R. WILSON, *X-Ray Spectrometry*, 1, 1972, p. 51.

(6) M. ROMAND et B. GRUBIS, Publication C. G. R., 1971.

(7) E. LARRIBAU, B. GRUBIS et J. SAHORES, 1er *Colloque d'Analyse par rayonnement X*, Montpellier, 1969; E. LARRIBAU, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Toulouse, 1970.

(8) J. J. MIHURA, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Toulouse 1972; C. TESSEYDRE, E. LARRIDAU et J. SAHORES, *Colloque Rayons X et Matière*, Monaco, 1973.

(9) Les échantillons nous ont été fournis par la Société « Rhône-Progil ».

M. R., J.-P. C. et M. M. :
Université Claude Bernard Lyon I,
Laboratoire de Chimie appliquée
et de Génie chimique
(C. N. R. S., E. R. A. n° 300),
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne;*

B. G. :
Compagnie Générale de Radiologie,
43, *boulevard Galliéni,*
92130 *Issy-les-Moulineaux.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la distinction entre solvants aprotiques ionisants et associants.* Note (*) de Mlle **Chantal Ménard**, MM. **Bruno Wojtkowiak** et **Martial Chabanel**, transmise par M. Jean Barriol.

Une classification des solvants en ionisants (équilibre ion-paire) et associants (équilibre paire-dimère, ou agrégats supérieurs) a été établie dans le cas particulier de LiSCN. Les espèces formées sont identifiées par spectrométrie infrarouge. Aux concentrations supérieures à 0,03 moles/l les solvants sont associants lorsque $DN_{SbCl_5} + 105(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 2) < 65$.

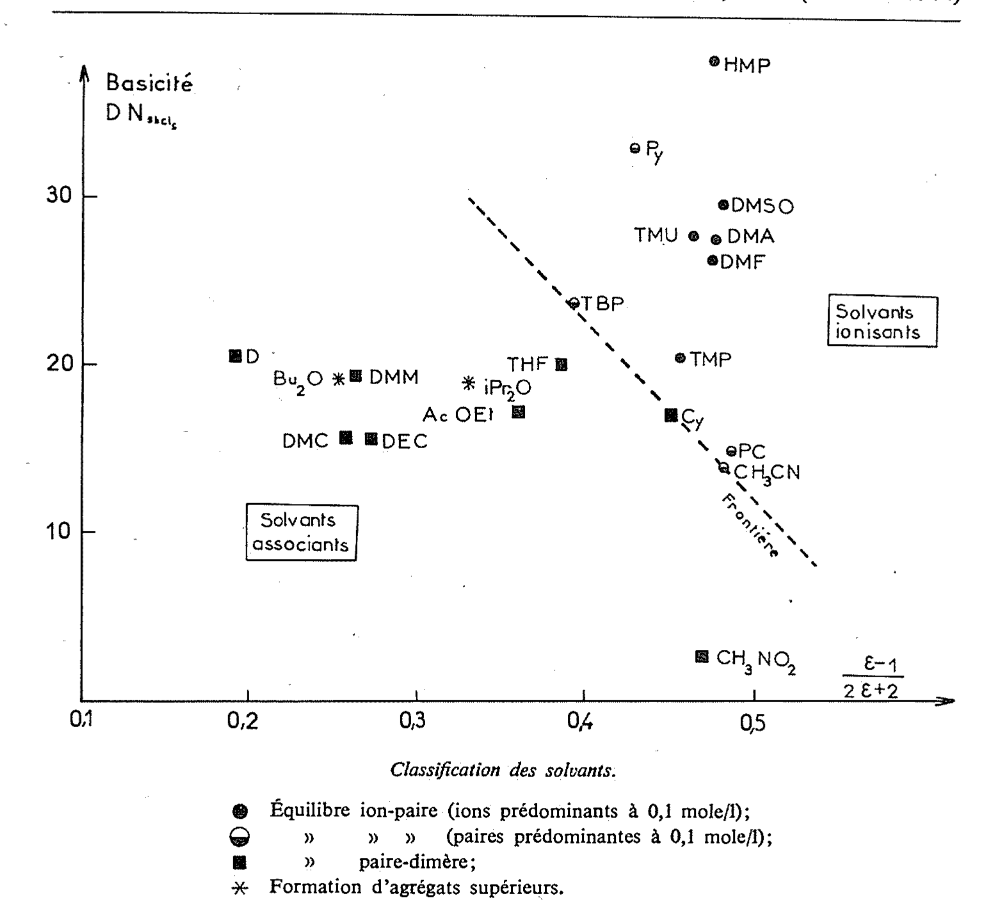
L'énergie de solvatation des sels dissous dans les solvants aprotiques résulte en partie de l'interaction entre le cation et les molécules de solvant de la première couche de solvatation. Cette contribution dépend de la basicité du solvant noté S. Gutmann ([1]) a proposé une échelle empirique de basicité qui est l'enthalpie de dissociation DN_{SbCl_5} (Donor Number) du complexe $SbCl_5$, S. Dans les solvants peu ionisants l'anion entre en compétition avec le solvant autour du cation. Il y a alors formation de paires d'ions puis d'agrégats. Les autres interactions soluté-solvant peuvent être calculées en assimilant le solvant à un continuum caractérisé par une constante diélectrique ε. Elles sont décrites par les théories classiques des solutions ioniques et des milieux diélectriques polaires.

Dans le cas particulier du thiocyanate de lithium la spectroscopie d'absorption infrarouge permet d'identifier les espèces chimiques présentes par la fréquence de vibration $\nu(C\equiv N)$ du groupement SCN ([2]). Ces espèces sont : SCN^- ($\bar{\nu} = 2\,058\ cm^{-1}$); LiNCS ($\bar{\nu} = 2\,072\ cm^{-1}$); $(LiCNS)_2$ ($\bar{\nu} = 2\,040\ cm^{-1}$). Les faibles variations de chacune de ces valeurs ont été étudiées précédemment ([3]) et ne dépendent que de la constante diélectrique du solvant. Les mesures cryoscopiques ([4]) et les effets de dilution confirment l'attribution des bandes d'absorption. Dans certains solvants (éthers) le spectre est plus complexe, ce qui est attribué à la formation d'agrégats supérieurs. Dans les autres cas l'expérience montre que les trois espèces ne sont pas présentes simultanément, mais qu'il y a équilibre entre ion et paire, ou bien entre paire et dimère. Cette remarque permet de faire une distinction franche entre solvants ionisants et solvants associants. La classification établie concerne LiSCN pour des concentrations de l'ordre de 0,1 mole/l. Cependant, il a été vérifié sur de nombreux exemples que les équilibres restent les mêmes dans le domaine 0,03-3 moles/l; seule change la proportion des espèces en équilibre. La distinction entre les deux types de solvant dépend sans doute plus ou moins du sel considéré. Il est à prévoir que cette classification s'applique également aux sels de lithium ayant des propriétés comparables à celles de LiSCN (taille de l'anion, solubilité), par exemple LiBr, $LiClO_4$, LiI. Les études diélectriques en cours permettent de l'avancer ([5]).

Sur la figure chaque solvant est représenté par un point de coordonnées $(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+2)$ et DN_{SbCl_5}. La frontière entre les deux catégories de solvants est une droite d'équation

$$DN_{SbCl_5} + 105\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+2} = 65.$$

Même les solvants de forte constante diélectrique comme CH_3NO_2 sont associants si leur basicité est faible (inférieure à 10 environ).



Classification des solvants.

● Équilibre ion-paire (ions prédominants à 0,1 mole/l);
◒ » » » (paires prédominantes à 0,1 mole/l);
■ » paire-dimère;
✳ Formation d'agrégats supérieurs.

Solvants associants :		Solvants ionisants :	
D	: Dioxanne	TBP	: Phosphate de tributyle
Bu_2O	: Éther dibutylique	TMP	: Phosphate de triméthyle
i-Pr_2O	: Éther isopropylique	PC	: Carbonate de propylène
DMM	: Diméthoxyméthane	DMA	: Diméthylacétamide
DEC	: Carbonate de diéthyle	DMF	: Diméthylformamide
DMC	: Carbonate de diméthyle	TMU	: Tétraméthylurée
THF	: Tétrahydrofuranne	DMSO	: Diméthylsulfoxyde
AcOEt	: Acétate d'éthyle	Py	: Pyridine
CH_3NO_2	: Nitrométhane	HMP	: Hexaméthylphosphoramide
Cy	: Cyclohexanone		

Les basicités de certains composés (D, Bu_2O et i-Pr_2O, DMC, cyclohexanone et TMU) ne figurent pas dans la littérature. Leur valeur est supposée voisine de celle de composés similaires (soit : THF, éther diéthylique, DEC, acétone et DMA). Dans l'acétonitrile, à cause de l'absorption du solvant, seules les solutions concentrées ont été étudiées.

Une interprétation simple de l'allure de ce diagramme peut être donnée en considérant en particulier la frontière comme limite du domaine de formation des dimères. Cette limite correspond à la valeur K_0 de la constante de dimérisation K au-dessous de laquelle

les dimères cessent d'exister en quantité mesurable dans le domaine de concentrations étudié. Soit la réaction de dimérisation en solution :

$$2\,M^+X^-S_n \overset{\Delta E}{\rightleftarrows} M_2^+X_2^-S_m + (2n-m)\,S.$$

Si l'entropie de cette réaction est indépendante du solvant, ou tout au moins liée à son énergie ΔE par une relation linéaire, K ne dépend que de ΔE supposée indépendante de la concentration,

$$\operatorname{Log} K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta E}{RT} + \text{Cte},$$

ΔE est la somme de trois termes :

$$\Delta E = \Delta E_{dim} + \Delta E_{solv} + \Delta E_{dip}$$

ΔE_{dim} : énergie de dimérisation de M^+X^- dans le vide;

ΔE_{solv} : énergie de départ de $2n$-m molécules de solvant de la première couche de solvatation du cation. Ce terme est supposé proportionnel à la basicité DN du solvant;

ΔE_{dip} : variation d'énergie de solvatation des dipôles.

Comme le carré de l'indice des solvants utilisés est toujours voisin de 2, ce terme, en fonction des moments dipolaires, s'écrit [6] :

$$\Delta E_{dip} = -A\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+2}[\mu^2(\text{dimère}) - 2\mu^2(\text{paire})].$$

Les mesures diélectriques indiquent que la dimérisation s'accompagne toujours d'une diminution considérable du moment dipolaire. La somme des trois contributions est donc de la forme

$$\Delta E = k\,DN_{SbCl_5} + k'\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+2} + k'' \qquad \text{avec} \quad k \text{ et } k' > 0.$$

En écrivant que la dimérisation s'observe effectivement pour $k < k_0$, ou $\Delta E < \Delta E_0$ on retrouve bien la forme de l'équation de la droite représentative de la frontière.

A cause des divers facteurs négligés, en particulier l'encombrement stérique, cette frontière n'a qu'un caractère approximatif, bien que le diagramme ait été établi à l'aide de solvants nombreux et variés. On remarque que les domaines des solvants associants et ionisants ne paraissent pas avoir de recouvrement notable (équilibre des trois espèces); il n'y a pas non plus de zone intermédiaire où il n'y aurait que des paires d'ions.

La classification proposée, ainsi que son explication, se révèlent inapplicables au cas des solvants susceptibles de chélater les cations. Par exemple, le point représentatif de l'éther diméthylique du diéthylèneglycol (diglyme) se situe dans le domaine des solvants associants. Mais l'expérience montre que LiSCN est entièrement sous forme de paires d'ions dans ce solvant. Le caractère multidentate de ce solvant favorise les espèces fortement solvatées donc peu associées [7].

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) V. GUTMANN, *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, Springer Verlag, Wien, 1968, p. 19.
(2) M. CHABANEL, C. MÉNARD et G. GUIHÉNEUF, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 253.
(3) C. MÉNARD, B. WOJTKOWIAK et M. CHABANEL, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 81, 1972, p. 241.
(4) J. L. GLIMOIS, D. PAOLI et M. CHABANEL, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 125.
(5) D. MÉNARD, *D. E. A.*, Nantes, 1972.
(6) C. F. J. BÖTTCHER, *Theory of electric polarization*, Elsevier, Amsterdam, 1973, p. 154.
(7) J. SMID, *Angew. Chem. internat. Edit.*, 11, 1972, p. 112.

Laboratoire de Spectrochimie moléculaire,
U. E. R. de Chimie,
B. P. n° 1044,
44037 *Nantes-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par diffusion Brillouin des propriétés élastiques et viscoélastiques de verres démixés.* Note (*) de MM. **René Vacher, Michel Delsanti, Jacques Pelous, Louis Boyer** et **Louis Cecchi**, présentée par M. Ivan Peychès.

L'étude en diffusion Brillouin de verres de borosilicate de potassium présentant le phénomène de démixion montre que la vitesse de propagation et l'atténuation des hypersons dépendent de la composition et de la texture des échantillons.

1. INTRODUCTION. — Les propriétés mécaniques des milieux hétérogènes dépendent de leur composition chimique et de leur texture suivant des relations imparfaitement connues. Préciser ces relations permettrait de prévoir les propriétés de matériaux composites ou, inversement, d'obtenir des informations sur leur texture.

Dans cette Note, nous donnons les résultats d'une étude par diffusion Brillouin des propriétés élastiques et viscoélastiques de verres présentant le phénomène de séparation de phase qui constitue une contribution expérimentale au problème posé.

L'étude a été faite sur trois séries de borosilicates de potassium. La composition chimique varie d'une série à l'autre (tableau I); les verres d'une même série ont été traités pendant des durées variables à une température légèrement supérieure à la limite inférieure de l'invervalle de transformation. La texture des échantillons a été déterminée par microscopie électronique [P. Refouvelet et J. Zarzycki ([1])] : le mélange vitrogène se sépare en deux phases interconnectées avec des dimensions de domaines comprises entre 400 et 1 400 Å environ.

TABLEAU I

Nº du verre	Composition (% molaires) SiO_2	B_2O_3	K_2O	Indice de réfraction ($\lambda = 4\,880$ Å)	Masse volumique ($g.cm^{-3}$)
1.	40	50	10	$1,488 \pm 0,001$	$2,166 \pm 0,004$
2.	50	41,66	8,33	$1,484 \pm 0,001$	$2,170 \pm 0,009$
3.	60	33,33	6,66	$1,479 \pm 0,001$	$2,173 \pm 0,010$

L'écart en fréquence des raies de diffusion Brillouin est égal à la fréquence des ondes hypersoniques mises enjeu; sa mesure permet de déterminer la vitesse des hypersons et d'en déduire les modules élastiques ([2]). Les limites entre lesquelles varient ces modules dans un solide hétérogène peuvent être calculées à partir de résultats théoriques [([3]), ([4]), ([5])]. Les variations sont faibles dans ce cas (inférieures à 1 %) et une méthode précise de mesure de la vitesse est nécessaire pour leur étude.

L'atténuation des hypersons peut être déduite des mesures de la largeur des raies Brillouin ([6]). Des calculs d'ordre de grandeur montrent que, dans un milieu hérétogène dont les domaines ont des dimensions de quelques dizaines à un millier d'ansgtröms, l'atténuation des hypersons peut être due en majeure partie à la diffusion de l'énergie des ondes acoustiques ([7]) ou aux pertes par thermoconduction ([8]). Elle peut alors dépendre de façon significative de la dimension des domaines.

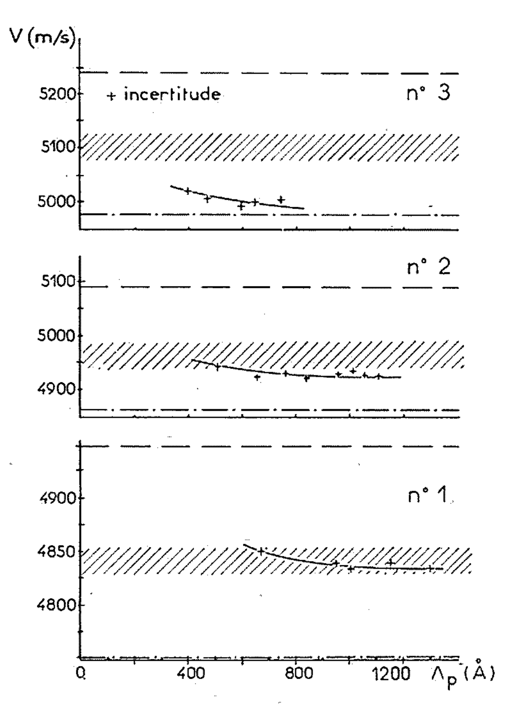


Fig. 1. — Variation de la vitesse des hypersons en fonction de la dimension Λ_p des domaines. La zone hachurée représente l'intervalle dans lequel doit se trouver la vitesse d'après les calculs de Hashin et Shtrickman. En pointillé (– – –) limite supérieure de Voigt et (– . –) limite inférieure de Reuss.

2. Résultats. — Le montage utilisé a été décrit précédemment [(9), (10)]. Avec ce dispositif, nous avons mesuré l'écart en fréquence ν_B des raies Brillouin dans les trois séries d'échantillons. Nous avons également mesuré l'indice de réfraction n, sensiblement constant pour les échantillons d'une même série (tableau I). La relation de Brillouin :

$$\frac{\nu_B}{\nu_0} = 2n\left(\frac{V}{c}\right)\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

permet de calculer la vitesse de propagation V des ondes acoustiques. Dans cette relation, ν_0 est la fréquence de la radiation incidente, θ l'angle entre les faisceaux incident et diffusé, c la vitesse de la lumière.

Les variations de la vitesse des hypersons longitudinaux, de fréquence voisine de 30 GHz, en fonction de la dimension Λ_p des domaines de phase sont données dans la figure 1. La mesure de la densité des verres, qui reste elle aussi constante pour les échantillons d'une même série (tableau I). permet de calculer la constante élastique c_{11}. Les résultats sont donnés dans le tableau II.

Les constantes élastiques c_{11} et c_{44} dans la silice et le pentaborate de potassium purs ont été calculées à partir de nos mesures de l'écart en fréquence des raies longitudinales et transversales dans ces matériaux : les résultats sont donnés dans le tableau III. A partir de ces mesures, il est possible de calculer les limites entre lesquelles varie la

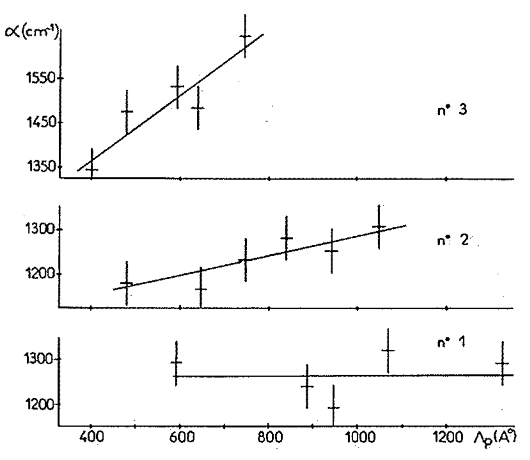


Fig. 2. — Variation de l'atténuation des hypersons en fonction de la dimension Λ_p des domaines.

vitesse des ondes longitudinales pour chaque concentration, en supposant que les phases séparées sont respectivement de la silice et du pentaborate de potassium purs. Les expressions données par Voigt ([3]) et Reuss ([4]) permettent de calculer des limites extrêmes pour la vitesse; des limites plus étroites peuvent être calculées à partir de la théorie de Hashin et Shtrikman ([5]) dans l'hypothèse d'un milieu quasi homogène. Les résultats sont indiqués sur la figure 1.

TABLEAU II

Constante élastique c_{11} des verres étudiés

Verre n° 1 ($\Delta c_{11}/c_{11} = 6\times10^{-3}$)	Λ_p (Å)	700	1 000	1 100	1 400	1 580
	$c_{11}\times10^{-10}$ (N.m^{-2})	5,10	5,07	5,07	5,08	5,07
» n° 2 ($\Delta c_{11}/c_{11} = 15\times10^{-3}$)	Λ_p (Å)	480	660	820	1 010	1 250
	$c_{11}\times10^{-10}$ (N.m^{-2})	5,32	5,30	5,29	5,30	5,29
» n° 3 ($\Delta c_{11}/c_{11} = 10\times10^{-3}$)	Λ_p (Å)	400	480	590	650	750
	$c_{11}\times10^{-10}$ (N.m^{-2})	5,48	5,45	5,42	5,44	5,44

TABLEAU III

	Vitesse des ondes			
	longitudinales (m.s^{-1})	transversales (m.s^{-1})	$c_{11}\times10^{-10}$ (N.m^{-2})	$c_{44}\times10^{-10}$ (N.m^{-2})
SiO_2	5 980 ± 6	3 726 ± 10	7,88 ± 0,03	3,06 ± 0,02
$5\,B_2O_3$-K_2O	4 524 ± 5	2 426 ± 10	4,26 ± 0,03	1,22 ± 0,02

L'atténuation α des hypersons, exprimée en cm^{-1}, a été calculée d'après la relation $\alpha = \pi\Gamma/V$ où Γ est la largeur mesurée pour les raies Brillouin, exprimée en hertz. Les résultats sont donnés dans la figure 2.

Les résultats expérimentaux montrent que la vitesse et l'atténuation des hypersons dépendent de la composition des verres et de la dimension des domaines de phase. Les variations observées pour la vitesse hypersonique sont en bon accord avec celles

que l'on peut déduire des mesures du module de Young à plus basse fréquence (1). Les propriétés élastiques ne vérifient qu'imparfaitement les relations de la théorie des milieux quasi homogènes; les propriétés dissipatives sont entièrement à interpréter.

(*) Séance du 2 janvier 1974.

(1) P. Refouvelet et J. Zarzycki, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 487.
(2) R. Vacher et L. Boyer, *Phys. Rev.*, B, 6, 1972, p. 639.
(3) W. Voigt, *Ann. Phys.*, 39, 1889, p. 573.
(4) A. Reuss, *Z. angew. Math. Mech.*, 2, 1929, p. 49.
(5) Z. Hashin et S. Shtrikman, *J. Mech. Phys. Solids*, 11, 1963, p. 127
(6) R. Vacher, M. Delsanti, J. Pelous, L. Cecchi et J. Zarzycki *J. Materials Science* (à paraître).
(7) R. Truell, C. Elbaum et B. C. Chick, *Ultrasonic Methods in Solid State Physics*, 1969, p. 161.
(8) L. Landau et E. Lifchitz, *Théorie de l'Élasticité*, Éd. Mir (Moscou), 1967, p. 192.
(9) L. Boyer, *Thèse*, Montpellier, 1972; E. Vacher, *Thèse*, Montpellier, 1972.
(10) L. Boyer et R. Vacher (à paraître).

Laboratoire de Physique de l'État cristallin,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CATALYSE. — *Relation entre la vitesse d'oxydation catalytique du monoxyde de carbone au contact du bioxyde de titane (anatase) et la conductivité électrique de cet oxyde, mesurée en cours de réaction.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Herrmann, Pierre Vergnon** et **Stanislas Jean Teichner**, transmise par M. Georges Champetier.

Il a été montré dans un travail antérieur (1) que la cinétique d'oxydation de CO en présence d'anatase, entre 400 et 500°C, dépend du mode d'activation préalable du catalyseur (sous vide, sous oxyde de carbone ou sous hydrogène, à 500°C). Par ailleurs, ces trois modes de traitement réducteur ont pour effet de créer, à la surface de l'anatase, des défauts de structure, de nature différente pour chaque traitement. C'est ainsi que l'activation sous hydrogène conduit à la formation de lacunes anioniques, celle sous oxyde de carbone favorise la création d'ions titane interstitiels et enfin celle effectuée dans le vide (10^{-6} Torr) a pour effet la formation simultanée des deux types de défauts précédents (2).

Par ailleurs, les seules données cinétiques peuvent se révéler insuffisantes pour avoir accès au mécanisme détaillé d'une réaction catalytique et notamment pour préciser davantage la nature des espèces réactionnelles. C'est ainsi que l'oxydation de l'oxyde de carbone en présence d'anatase pourrait se produire à l'aide d'ions oxygène superficiels O^{2-}, libérant des lacunes anioniques qui sont ensuite comblées par l'oxygène du mélange réactionnel, ou encore à l'aide d'ions oxygène adsorbés $O^{-}_{(ads)}$, forme bien plus stable aux températures de la réaction utilisées que la forme $O^{-}_{2(ads)}$ [(3), (4), (5)]. Dans le cas d'oxydes semi-conducteurs comme l'anatase, employés comme masse catalytique, les mesures de conductivité électrique effectuées en cours de réaction, sont susceptibles de fournir ces données complémentaires [(6), (7)]. Dans le cas présent, la conductivité électrique de l'anatase a été mesurée, pendant l'oxydation catalytique de l'oxyde de carbone, dans une cellule de conductivité électrique jouant le rôle de réacteur dynamique différentiel (7). Dans ce système réactionnel un état stationnaire de la réaction (composition stable du mélange réactionnel) et une concentration stationnaire en porteurs de charges sont réalisées, d'où également une conductivité électrique stationnaire. C'est donc dans ces conditions qu'une corrélation entre la cinétique réactionnelle et la conductivité du catalyseur a le plus de chances d'être observée [(6), (7)].

L'anatase utilisée a été préparée par la méthode du réacteur à flamme [(8), (9)]. Elle est constituée de particules non poreuses, sensiblement de même taille (diamètre moyen voisin de 170 Å, aire spécifique égale à 93 m²/g). Afin de ne pas s'éloigner des conditions réalisées pendant la réaction dans le réacteur différentiel, l'anatase a été activée *in situ* par traitement thermique sous azote pur (99,9 %) pendant 15 h à 480°C. Ce même gaz est ensuite utilisé pour compléter jusqu'à la pression atmosphérique les pressions partielles des gaz réactionnels (CO et O_2). Lorsque la température de la réaction catalytique est comprise entre 425 et 480°C et que la pression partielle du monoxyde de carbone est fixée entre 50 et 250 Torr alors que celle de l'oxygène est comprise entre 50 et 400 Torr, la conductivité électrique σ et la vitesse v de formation du gaz carbonique, mesurées simultanément, varient de manière réversible avec la température et les pressions partielles des réactifs. De plus, à chaque température, le produit de la conductivité électrique σ par la

racine carrée de la pression partielle d'oxygène P_{O_2} est proportionnel à la racine carrée de la vitesse v de la réaction

$$\sigma P_{O_2}^{1/2} = K v^{1/2},$$

la vitesse étant exprimée en moles CO_2 $(h^{-1}.g^{-1})$, la conductivité en $ohm^{-1}.cm^{-1}$ et la pression partielle d'oxygène en Torr. Cette relation est illustrée par la figure 1, où le logarithme du produit $[\sigma P_{O_2}^{1/2}]$ est porté en fonction du logarithme de la vitesse, la pente de la droite obtenue ayant une valeur très voisine de 1/2. La relation empirique qui relie σ à v doit traduire l'existence d'un paramètre commun à ces deux grandeurs. Ce paramètre

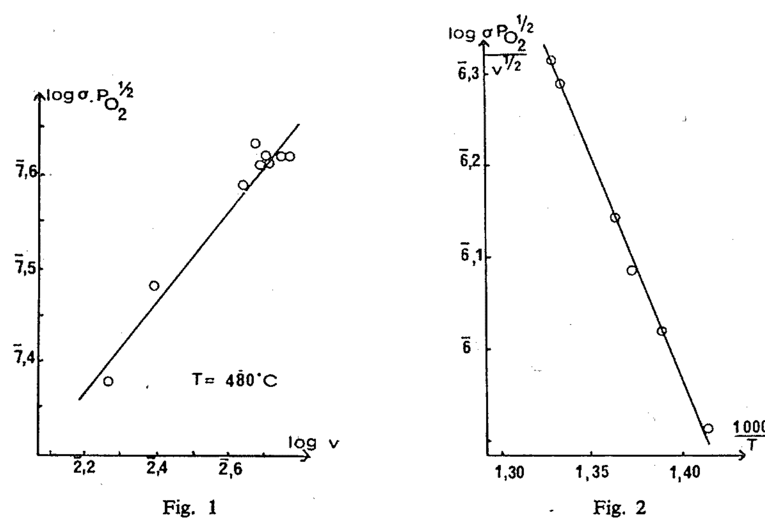


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Relation entre la conductivité électrique σ de l'anatase et la vitesse v de réaction.

Fig. 2. — Diagramme d'Arrhénius; $\log(\sigma P_{O_2}^{1/2}/v^{1/2}) = f(1/T)$.

peut être considéré comme étant l'espèce réactive $O^-_{(ads)}$, forme chargée de l'oxygène adsorbé qui agit tant comme partenaire de la réaction que comme capteur de charges [3] :

(1) $$CO_{(g)} + S \rightleftarrows CO_{(ads)},$$

(2) $$CO_{(ads)} + O^-_{(ads)} \rightarrow CO_{2\,(ads)} + e^-,$$

(3) $$CO_{2\,(ads)} \rightleftarrows CO_{2\,(g)} + S,$$

(4) $$O_{2\,(g)} + 2e^- \rightarrow 2\,O^-_{(ads)},$$

où S est un site d'adsorption de CO et e^- un électron de conductivité du solide. Si l'étape à vitesse déterminante est la réaction en phase adsorbée [équation (2)], la vitesse de la réaction est :

(5) $$v = v_2 = k_2\,\theta_{CO}\,[O^-_{(ads)}]$$

où θ_{CO} représente la fraction de la surface couverte par l'oxyde de carbone.

En l'absence d'inhibition de la réaction par le gaz carbonique la désorption de ce produit de la réaction doit être une étape rapide, donc équilibrée [équation (3)]. Enfin, la fixation d'oxygène [équation (4)] est une étape rapide [2]. Cependant l'espèce $O^-_{(ads)}$ étant

consommée par la réaction, à l'état stationnaire (cas de la réaction effectuée dans le réacteur dynamique différentiel) il est possible d'écrire :

$$(6) \qquad \frac{d[O^-_{(ads)}]}{dt} = O = 2k_4 P_{O_2}(e^-)^2 - k_2\,\theta_{CO}[O^-_{(ads)}].$$

Les équations (5) et (6) conduisent alors à la relation

$$(7) \qquad [e^-] = \frac{v^{1/2}}{(2k_4)^{1/2} P_{O_2}^{1/2}}.$$

La conductivité électrique σ étant proportionnelle à $[e^-]$, concentration en électrons de conductivité de l'anatase ([2]), l'équation (7) permet de retrouver la loi empirique isotherme de la figure 1 :

$$(8) \qquad \sigma P_{O_2}^{1/2} = K\,v^{1/2}.$$

Il importe de noter ici que seule l'espèce $O^-_{(ads)}$ permet d'affecter l'exposant 1/2 à la pression d'oxygène dans l'équation (7). Dans le cas où l'espèce réagissante serait O^{2-} du réseau, avec formation d'une lacune anionique piégeant un seul électron ou bien n'en piégeant aucun, l'exposant de la pression d'oxygène serait respectivement égal à 1/4 ou bien à 1/6.

La relation empirique (8) reste vérifiée lorsque la température varie. L'équation (7) indique que la conductivité électrique σ qui est proportionnelle à $[e^-]$, dépend au cours de la réaction de la vitesse v et de la constante de vitesse k_4 qui toutes deux obéissent à la loi d'Arrhénius. Par ailleurs, la conductivité électrique d'un semi-conducteur de type n, en l'absence de toute réaction catalytique, est aussi une grandeur variant exponentiellement avec la température et possède une énergie d'activation E_c. Ainsi la conductivité électrique σ mesurée en cours de catalyse s'exprime par la relation

$$(9) \qquad \sigma = \sigma_O \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)[e^-],$$

ce qui donne, compte tenu de l'équation (7) :

$$(10) \qquad \sigma = \sigma_O \frac{v^{1/2}}{(2k_4)^{1/2} P_{O_2}^{1/2}} \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right),$$

L'énergie d'activation E'_c de la conductivité électrique σ en cours de catalyse a été trouvée égale à 34,5 kcal/mole, alors que l'énergie d'activation de conductivité E_c, en l'absence de réaction catalytique, sous courant d'azote, est de 18,4 kcal/mole.

Enfin l'énergie d'activation de la réaction E_v a été trouvée égale à 24,5 kcal/mole.

De l'équation (10) peut être tiré le rapport suivant, dont chaque élément est connu :

$$\frac{\sigma P_{O_2}^{1/2}}{v^{1/2}}.$$

Cette grandeur obéit à la loi d'Arrhénius et son énergie d'activation résultante E' doit respecter la relation

$$(11) \qquad E' = E'_c - \frac{E_v}{2} = E_c - \frac{E_4}{2}.$$

La figure 2 représentant le diagramme d'Arrhénius de la quantité $\sigma (P_{O_2}^{1/2}/v^{1/2})$ fournit une valeur de E' égale à 21,4 kcal/mole qui est en bon accord avec $E_c-(E_4/2)$ (18,4 kcal/mole) à condition de négliger E_4 devant E_c.

Comme E_4 représente l'énergie d'activation de la réaction de fixation de l'oxygène sur le catalyseur selon l'équation (4) et qu'il a été effectivement observé que cette vitesse d'adsorption d'oxygène ne dépend pratiquement pas de la température ($E_4 \approx O$), la relation (11) constitue une vérification pour plusieurs températures de l'équation empirique (8).

En résumé, la mesure simultanée de la conductivité électrique de l'anatase et de son activité catalytique dans l'oxydation du monoxyde de carbone montre que ces deux propriétés sont liées par l'intermédiaire de l'espèce $O^-_{(ads)}$, partenaire de la réaction et individualité qui fixe la conductivité électrique du catalyseur.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

(1) M. T. VAINCHTOCK, P. VERGNON, F. JUILLET et S. J. TEICHNER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2806 et 2812.

(2) J. M. HERRMANN, P. VERGNON et S. J. TEICHNER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3034.

(3) P. AMIGUES et S. J. TEICHNER, *Disc. Faraday Soc.*, 41, 1966, p. 362,

(4) P. MERIAUDEAU, M. CHE, P. C. GRAVELLE et S. J. TEICHNER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 13.

(5) P. C. GRAVELLE, F. JUILLET, P. MERIAUDEAU et S. J. TEICHNER, *Disc. Faraday Soc.*, 52, 1971, p. 140.

(6) J. P. BONNELLE et J. P. BEAUFILS, *J. Chim. Phys.*, 6, 1972, p. 1041.

(7) M. BREYSSE, M. GUENIN, B. CLAUDEL, H. LATREILLE et J. VERON, *J. Catal.*, 27, 1972, p 275.

(8) J. LONG et S. J. TEICHNER, *Rev. int. Htes Temp.* et *Réfr.*, 2, 1965, p. 47.

(9) M. FORMENTI, F. JUILLET, S. J. TEICHNER P. MERIANDEAU, et P. VERGNON, *J. Colloids Interface Sci.*, 39, 1972, p. 79.

Institut de Recherches
sur la Catalyse,
39, *boulevard du* 11-*Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne.*

CATALYSE. — *Activation du pentoxyde de vanadium par le palladium pour l'oxydation d'éthylène en acide acétique.* Note (*) de MM. **José Luis Seoane, Pierre Boutry** et **Roger Montarnal**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'addition de palladium au pentoxyde de vanadium permet d'exalter parallèlement, vers 230°C, son activité catalytique pour l'oxydation *ménagée*, de l'éthylène en acide acétique et sa réductibilité par l'éthylène. Au cours de cette réduction, l'éthylène est oxydé sélectivement en acide acétique. Une chimisorption sélective de C_2H_4 sur le palladium permet d'interpréter ces résultats dans le cadre d'un mécanisme superficiel d'oxydoréduction.

Le pentoxyde de vanadium est un catalyseur d'oxydation qui a donné lieu à d'innombrables travaux fondamentaux. Il est employé, industriellement, seul ou associé à des composés tels que : MoO_3, TiO_2, K_2SO_4, dans plusieurs procédés d'oxydations. D'une façon générale, son activité ne devient notable et donc pratiquement utilisable que vers

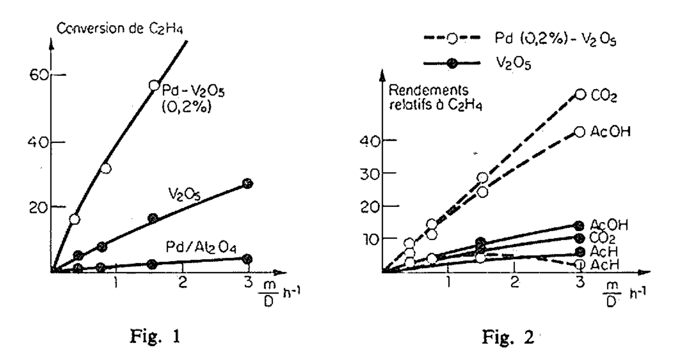


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1 et 2. — Comparaison entre les performances catalytiques.

350-400°C. L'addition d'oxyde de palladium nous a permis d'exalter considérablement cette activité et de réaliser vers 230°C l'oxydation ménagée de l'éthylène en acide acétique. Cette activation est présentée ici, et comparée à l'exaltation de réductibilité de V_2O_5 par l'éthylène, grâce au dépôt de PdO.

Préparation des catalyseurs. — Les catalyseurs sont préparés par évaporation à sec d'une suspension de métavanadate d'ammonium dans l'acide nitrique, additionnée ou non d'une quantité de nitrate de palladium permettant d'obtenir le pourcentage voulu de palladium. Après mise en forme par extrusion, le solide est calciné 2 h à 400°C à l'air. Au cours de ce traitement se forme le pentoxyde de vanadium parfaitement caractérisable par diffraction X. Les caractéristiques physicochimiques des catalyseurs ne dépendent pas de l'ajout du palladium; la surface spécifique est de l'ordre de 7 m^2/g. Un catalyseur de palladium supporté a été obtenu par imprégnation « à sec », d'une alumine de 10 m^2/g, par une solution de Pd $(NO_3)_2$, suivie de séchage, puis de calcination pendant 2 h à 400°C à l'air. L'état final du composé de palladium est donc PdO dans les deux cas.

EXPÉRIMENTATION CATALYTIQUE. — L'expérimentation catalytique a été effectuée en régime dynamique isotherme à gradient de concentration ([1]) dans les conditions suivantes : 230°C; 10 % C_2H_4; 60 % O_2; 30 % N_2; temps de contact, *m*/D, variable de 0,03 à 10 h^{-1} (D : débit total en grammes par heure; *m* : masse de catalyseur).

Les figures 1 et 2 présentent les performances obtenues en fonction de *m*/D, pour les trois catalyseurs utilisés. L'activité est très faible pour le palladium supporté, faible pour V_2O_5 seul et notablement exaltée par addition de 0,2 % en poids de palladium à V_2O_5. La figure 3 présente l'influence du pourcentage de palladium. Dans les conditions choisies, l'effet maximal est déjà atteint pour 0,02 % de palladium environ. Si l'on fait croître le temps de contact jusqu'à obtention d'une conversion totale en éthylène (*fig.* 5), la formation d'acétaldéhyde, toujours faible, passe par un maximum pour s'annuler ensuite, tandis que la formation d'acide acétique tend vers un palier correspondant à 50 % de sélectivité environ.

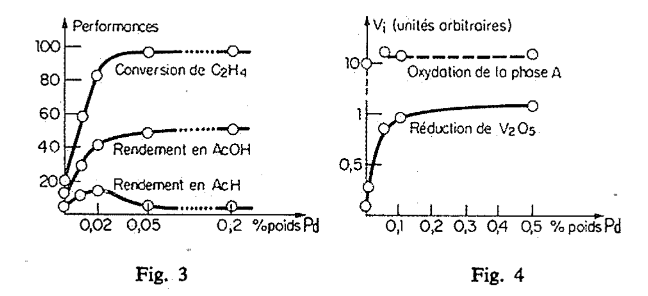


Fig. 3. — Performances catalytiques en fonction du pourcentage de palladium (poids).

Fig. 4. — Vitesses initiales de réduction de $PdO-V_2O_5$ et d'oxydation de la phase A en fonction du pourcentage de palladium.

COMPARAISON AVEC LA RÉDUCTIBILITÉ DE V_2O_5 ET L'OXYDABILITÉ DE LA PHASE RÉDUITE. — Notre publication précédente ([2]) décrit l'exaltation de la réductibilité de V_2O_5 par C_2H_4, grâce à l'addition d'oxyde de palladium. Ce phénomène est représenté dans la figure 4 selon des coordonnées appropriées à la comparaison avec la vitesse de catalyse. Un résultat supplémentaire très important, non cité dans ([2]), consiste en la formation *très sélective* d'acide acétique et d'acétaldéhyde, lors de la réduction de $Pd-V_2O_5$ par C_2H_4 : 70 % de sélectivité en AcOH; 20 % en AcH et seulement 10 % en CO_2+CO. La figure 4 montre, de plus que la réoxydation de la phase réduite, appelée A, (ex $Pd-V_2O_5$ ou ex V_2O_5 seul) est très rapide et ne témoigne pas d'influence décelable du palladium.

Il existe donc un parallélisme formel entre l'exaltation d'activité catalytique et de réductibilité de V_2O_5 (par C_2H_4), par dépôt de palladium.

COMPARAISON AVEC L'INFLUENCE D'AUTRES MÉTAUX. — Parmi les métaux étudiés : Pd, Pt, Fe, Ni, Ag, Cu, seul le palladium réalise la conjonction d'une exaltation de la réductibilité de V_2O_5 et de l'oxydation catalytique *ménagée* de C_2H_4 en AcOH ([1]).

COMPARAISON AVEC CERTAINS RÉSULTATS PUBLIÉS. — L'exaltation de la réductibilité de divers oxydes par H_2, grâce au dépôt d'un métal du groupe VIII est décrite dans de nombreuses publications ([3]). Un exemple de parallélisme entre exaltation d'activité cata-

lytique et de réductibilité de V_2O_5 a été publié ([4]). Mais, il concerne la réaction de combustion de H_2 et l'influence du platine; il s'agit donc d'une réaction simple où ne se pose pas de problème de sélectivité et du réactif H_2 au lieu d'un hydrocarbure. Un exemple, plus proche du nôtre, d'exaltation des performances catalytiques de V_2O_5 par addition de palladium a été décrit ultérieurement ([5]) aux premières publications de nos travaux ([1]). Mais il concerne l'obtention préférentielle à 180°C d'acétaldéhyde.

INTERPRÉTATION. — I. La conjonction : (*a*) du parallélisme entre exaltation d'oxydation catalytique ménagée et exaltation de réductibilité de V_2O_5, par le palladium; (*b*) de la production sélective d'acide acétique et d'acétaldéhyde par réaction gaz solide entre C_2H_4 et $Pd-V_2O_5$; (*c*) de la grande vitesse de réoxydation de la phase réduite, A, sans

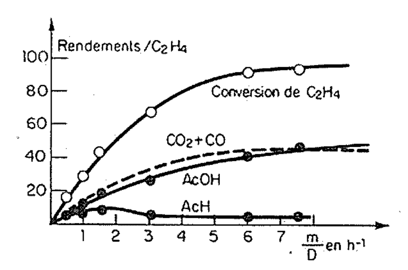


Fig. 5. — Performances catalytiques en fonction du temps de contact.

observer d'influence de palladium; permet d'abord d'invoquer macroscopiquement, pour la catalyse, un mécanisme d'oxydoréduction, en surface du catalyseur :

$$(1)\quad \underset{\text{(Catalyseur oxydé)}}{C_2H_4+PdO-V_2O_5} \xrightarrow[\text{Plus rapide avec } PdO\text{-}V_2O_5]{\text{Lent avec } V_2O_5} AcH+AcOH+CO_2+H_2O+\underset{\text{(Catalyseur réduit)}}{\text{Phase A}}$$

$$(2)\quad \text{Phase A}+O_2 \xrightarrow{\text{Rapide}} PdO-V_2O_5.$$

L'étape limitative est celle de réduction (1) qui est accélérée par le dépôt de PdO ce qui permet d'effectuer la réaction à la température de 230°.

Remarque. — L'allure des courbes de la figure 5 montre qu'il faut faire intervenir, au moins deux étapes consécutives, en phase adsorbée, selon le schéma dit « rateau » ([6]) représenté ci-dessous :

$$\begin{array}{lccccccc} \text{Phase gazeuse} & \rightarrow & C_2H_4 & & AcH & & AcOH & \\ & & \downarrow\uparrow & O_2 & \downarrow\uparrow & O_2 & \downarrow\uparrow & \left[\begin{array}{c}\text{Plus voies de}\\ \text{dégradation en}\\ CO_2+CO+H_2O\end{array}\right] \\ \text{Phase adsorbée} & \rightarrow & \sigma C_2H_4 & \longrightarrow & \sigma AcH & \longrightarrow & \sigma AcOH & \end{array}$$

II. La spécificité de palladium pour exalter l'oxydation *ménagée* en acide acétique requiert une intervention plus *particulière*. En effet, l'exaltation de réductibilité d'un oxyde par H_2 a pu être interprétée par une chimisorption dissociative de H_2 sur le métal déposé, suivie d'une migration de l'hydrogène actif ainsi formé ([3]), la spécificité de palladium ne peut s'expliquer par la seule accélération de l'étape (1) de réduction, que réalisent d'autres métaux, sans améliorer l'oxydation *ménagée* en acide acétique. Par ailleurs, si l'exaltation d'activité pour l'oxydation d'éthylène en acétaldéhyde a pu être interprétée par analogie

avec un mécanisme prouvé en phase homogène liquide ([5]), on ne sait pas réaliser directement et sélectivement en phase homogène cette oxydation jusqu'au stade de l'acide acétique; on ne peut donc reconduire un mécanisme déjà prouvé. Par contre V_2O_5 est assez spécifique de la formation d'anhydrides d'acide.

Une interprétation plausible consiste alors à invoquer, sur palladium spécifiquement, une chimisorption bien précise de $CH_2=CH_2$ donnant un complexe et un coordinat assez « actif » pour s'oxyder sélectivement, vers 230°C en acide acétique, *via* l'acétaldéhyde, avec l'oxygène superficiel du réseau de V_2O_5, lequel est ensuite réoxydé par l'oxygène moléculaire. Il n'est d'ailleurs pas exclu que l'acétaldéhyde soit formé dans une première étape selon un mécanisme analogue à celui prouvé en phase liquide, puis, qu'en restant en phase adsorbée, l'acétaldéhyde s'oxyde en acide acétique avec l'oxygène du réseau de V_2O_5.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

([1]) J. L. Seoane, *Thèse d'Université*, Paris, 1970; Brevets français : P. V. n°s 67.991 et 68.299, 1966; P. V. n° 108.824, 1967.
([2]) C. Blejean, P. Boutry et R. Montarnal, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 257.
([3]) A. Roman et B. Delmon, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 94.
([4]) N. I. Il'Chenko, V. A. Yoza et V. A. Roitier, *Doklady Akad. Nauk SSSR*, 172, 1967, p. 133.
([5]) A. B. Evin, J. A. Rabo et P. M. Kasi, *J. Catalysis*, 30, 1973, p. 109.
([6]) P. Boutry et R. Montarnal, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1102.

Institut Français du Pétrole,
1 et 4, *avenue de Bois-Préau*
B. P. n° 18,
92502 *Rueil-Malmaison*.

SPECTROCHIMIE. — *Compléments à l'étude du spectre de vibrations du bromosulfate de potassium.* Note (*) de MM. **Serge Noël**, **Paul Dhamelincourt** et **Gérard Palavit**, transmise par M. Georges Champetier.

Le spectre Raman du bromosulfate de potassium a été enregistré; il est comparable au spectre infrarouge. Une attribution est proposée pour ces deux spectres.

Dans une Note antérieure (1), l'un d'entre nous a abordé l'étude du spectre infrarouge de KSO_3Br : dans nos conditions expérimentales, le spectre était limité à 400 cm^{-1}, ce qui interdit alors d'atteindre les fréquences de vibrations de la liaison S—Br et de vérifier certaines attributions de raies de combinaison. Un appareillage plus performant en diffusion Raman nous a permis de les obtenir. De plus, l'utilisation d'une cellule tournante contenant l'échantillon permet de maintenir la partie éclairée du composé étudié à une température moyenne proche de celle de la partie non éclairée : c'est donc une technique intéressante pour les composés thermiquement peu stables et nous l'avons appliquée à l'étude par diffusion Raman du bromosulfate.

TABLEAU I

KSO_3F	Attribution (2)	KSO_3Cl	Attribution (3)
407	Rocking, ν_6 (E)	325	ν_6 (E), S—Cl wag.
568	δ (S—O), ν_3 (A_1)	641	ν_2 (A_1) sym., SO_3 bend.
588	δ (S—O), ν_5 (E)	547 560	ν_5 (E) sym., SO_3 bend.
~ 745	ν (S—F), ν_2 (A_1)	393	ν_3 (A_1), S—Cl stretch.
1 081	ν (S—O), ν_1 (A_1)	1 067	ν_1 (A_1) sym., SO_3 stretch.
1 285	ν (S—O), ν_4 (E)	1 277 1 292	ν_4 (E) asym., SO_3 stretch.

KSO_3Br		Attribution proposée
28; 33; 44; 48; 55; 66; 70; 75; 114		Modes externes
287 290	éclatement dû à l'effet de site	ν_6 « wagging » (S—Br) (E)
625		ν_2, δ_{sym} (S—O) (A_1)
526 540	éclatement dû à l'effet de site	ν_5, δ_{asym} (S—O) (E)
280		ν_3, ν_{sym} (S—Br) (A_1)
1 031 1 042	éclatement dû à l'effet de couplage dynamique	ν_1, ν_{sym} (S—O) (A_1)
1 234	Couplage dynamique	ν_4, ν_{asym} (S—O) (E)
1 250 1 268	Effet de site	

L'appareil est un spectromètre triple monochromateur « Coderg T 800 » à réseaux de 1 800 traits/mm, équipé d'une platine adaptée à l'étude des solides. La source est un laser à argon ionisé « Coherent Radiation Laboratories model 52 » émettant la raie verte 514,5 nm avec une puissance utile à l'échantillon de 300 mW. Ces échantillons contenus dans des tubes de verre pyrex sont étudiés par réflexion.

Les résultats obtenus pour KSO_3Br sont reportés dans le tableau I, avec en regard les fréquences proposées pour les vibrations internes par Ruoff et coll. (2) pour KSO_3F solide et Auger et coll. (3) pour le chlorosulfate de potassium également à l'état solide.

L'éclatement systématique des modes primitivement dégénérées permet déjà de conclure à un abaissement de la symétrie de l'ion SO_3Br^-. L'examen du spectre Raman confirme les résultats obtenus pour le spectre infrarouge publié antérieurement (1) et pour lequel nous n'avions pas donné d'interprétation. A partir des deux spectres, nous pouvons maintenant réaliser l'attribution des fréquences d'absorption infrarouge dans le domaine 400-2 000 cm^{-1}.

Les fréquences apparaissant à 528 et 542 cm^{-1} proviennent d'un éclatement dû au champ cristallin de la vibration ν_5 (E). Les doublets 624-637 cm^{-1} et 1 033-1 045 cm^{-1} sont respectivement issus du couplage dynamique entre les vibrations ν_2 (A_1) pour le premier et ν_1 (A_1) pour le second. A 1 243 et 1 280 cm^{-1} apparaissent les composantes de la vibration ν_4 (E). Quant à la fréquence observée à 590 cm^{-1}, elle se situe à une valeur trop élevée pour pouvoir être considérée comme une harmonique de ν_6 : nous pouvons l'attribuer soit à la combinaison additive de ν_3 avec ν_6, soit à la combinaison soustractive de ν_4 et ν_2. Dans le tableau II est reportée notre attribution du spectre infrarouge du bromosulfate de potassium.

Tableau II

KSO_3Br (infrarouge)	Attribution proposée
528 542	Éclatement de ν_5-δ_{asym} (S—O) (E) dû à l'effet de site
590	$\nu_3 + \nu_6$ ou $\nu_4 - \nu_2$
624 637	Éclatement de ν_2-δ_{sym} (S—O) (A_1) dû au couplage dynamique
1 033 1 045	Éclatement de ν_1-δ_{sym} (S—O) (A_1) dû au couplage dynamique
1 243 1 280	Éclatement de ν_4-δ_{asym} (S—O) (E) dû à l'effet de site

Nous pouvons remarquer d'autre part que le spectre Raman permet d'observer neuf fréquences de vibration du réseau; nous nous proposons d'attribuer ces fréquences lorsque nous aurons atteint la structure du bromosulfate; néanmoins, compte tenu du nombre important de modes de réseau observés et du couplage dynamique existant sur la ν_1, nous pouvons avancer l'hypothèse d'un composé à $2n$ motifs par maille avec $n \geqq 2$.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

(1) S. Noël et P. Legrand, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1114.
(2) A. Ruoff, J. B. Milne, G. Kaufmann et M. Leroy, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 372, 1970, p. 119.
(3) Y. Auger, P. Legrand, E. Puskaric, F. Wallart et S. Noël, *Spectrochim. Acta*, 27 A, 1971, p. 1351.

S. N. et G. P. :
Laboratoire de Chimie minérale I-C 8;

P. D. :
Laboratoire de Spectroscopie Raman C 5.
U. E. R. de Chimie,
Université des Sciences et Techniques
de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la taille de grain sur la fragilisation par l'hydrogène du fer de zone fondue additionné d'une faible quantité d'azote.* Note (*) de

MM. **Alain Gourmelon, Michel Cornet** et M[me] **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des travaux antérieurs [1] ont montré qu'en présence d'hydrogène la traction du fer de zone fondue conduit à une rupture intergranulaire alors que ce fer additionné d'azote se rompt de façon transgranulaire. L'étude présente se propose de distinguer les effets de l'azote et de la taille de grain sur la déformation plastique et la rupture fragile de ces matériaux.

Le fer de zone fondue (noté ZF), sous forme d'éprouvettes de traction cylindriques de 3 mm de diamètre, comporte généralement un à trois grains dans la section. Additionné d'azote (110.10^{-6}) en solution solide interstitielle (noté N_I), il présente un diamètre de

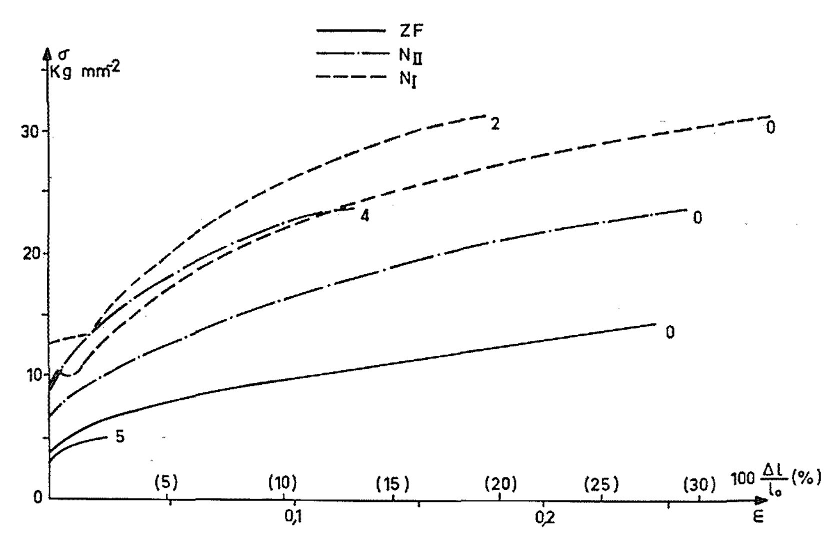


Fig. 1. — Courbes rationnelles de traction arrêtées pour l'allongement maximal. Les chiffres indiquent les valeurs de $\sqrt{\bar{I}}$.

$\sqrt{\bar{I}} = 0$ correspond à une éprouvette non chargée cathodiquement

$$\sigma = \frac{F}{S}, \qquad \varepsilon = \ln\left(1 + \frac{\Delta l}{l_0}\right).$$

grain variant entre 110 et 150 μ. Un écrouissage de 3 % de N_I suivi de recuits de recristallisation (1 h à 850°C) et de mise en solution solide de l'azote (2 h à 590°C) sous une atmosphère d'azote contenant 5 % d'hydrogène, permet d'obtenir après trempe à 0°C un deuxième alliage fer-azote (noté N_{II}) contenant des grains comparables en dimension à ceux du fer de zone fondue. Toutefois, il n'est pas possible d'éliminer par ce traitement une couronne de un à deux petits grains d'épaisseur.

Les éprouvettes cylindriques de chaque matériau sont soumises à l'essai de traction à la vitesse de $3.10^{-4}\,s^{-1}$ sous chargement cathodique. Quelques courbes rationnelles de traction sont représentées sur la figure 1. Les variations des propriétés mécaniques en fonction de la quantité d'hydrogène introduite, représentée par la racine carrée de la densité du courant de chargement cathodique $\sqrt{I}$, sont résumées dans les figures 2 à 4.

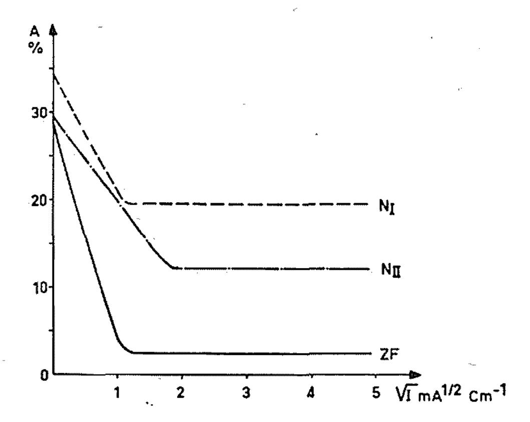


Fig. 2. — Variation de l'allongement maximal en fonction de $\sqrt{I}$.

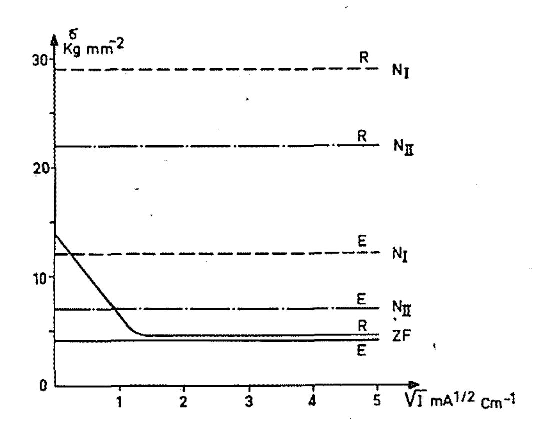


Fig. 3. — Variations de la limite élastique E et de la charge maximale R en fonction de $\sqrt{I}$.

Des soufflures apparaissent au cours de l'essai de traction sous chargement cathodique [1] en quantités équivalentes pour N_I et N_{II}. L'apparition de fissures transgranulaires sur les coupes longitudinales des éprouvettes de traction rompues de ces deux matériaux coïncide avec la chute de striction S (*fig.* 4) indiquant le passage du mode de rupture ductile (absence de fissures) pour les faibles valeurs de $\sqrt{I}$, au mode de rupture mixte ductile-transgranulaire (présence de fissures) pour les valeurs de $\sqrt{I}$ plus élevées. Le fer de zone fondue qui se rompt intergranulairement est exempt de soufflures et de fissures quelle que soit la teneur en hydrogène.

Une addition d'azote en solution solide et une diminution de la taille de grain dans le fer ZF ont des effets comparables sur le niveau global des contraintes (E et R, *fig.* 3) et la ductilité (A, *fig.* 2) qui se trouvent augmentés, que le métal soit chargé cathodiquement ou non. L'examen des courbes de traction en coordonnées rationnelles (*fig.* 1) ou bilogarithmiques ([2]) permet d'approcher les mécanismes de glissement influençant principalement l'allongement maximal.

Une introduction d'hydrogène dans le fer de zone fondue provoque une diminution du taux de durcissement, représenté par la pente de la courbe de traction, dès le début de la déformation plastique homogène. Cet effet est inversé en présence d'azote quelle que soit la taille de grain (N_I et N_{II}). Il semble que la présence d'azote en solution solide d'insertion favorise la formation d'empilements stables provoquant une consolidation importante. En présence d'hydrogène, ces empilements prennent une importance accrue, le taux de durcissement augmente, ils peuvent alors conduire à la formation de soufflures et de fissures transgranulaires.

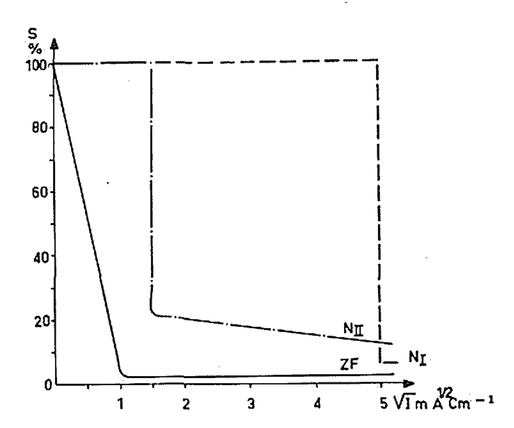


Fig. 4. — Variation de la striction en fonction de $\sqrt{I}$.

Une variation de la taille de grain ne modifie pas la nature du glissement mais la densité et l'efficacité des empilements qui y participent. Une taille de grain faible multiplie les possibilités d'empilements aux intersections de plans de glissement, aux joints de grains, ce qui a pour effet d'augmenter le taux de durcissement du polycristal, mais ne permet pas aux empilements de se développer sur des distances importantes dans chaque grain ([3]). Les contraintes de cisaillement en tête des empilements sont donc faibles et la germination de fissures se trouve défavorisée.

L'aspect des coupes longitudinales et des surfaces de rupture montre qu'en présence d'azote les joints de grains ne constituent plus des chemins préférentiels pour la propagation des fissures, alors que c'était le cas dans le fer de zone fondue, mais des obstacles à cette propagation. La contrainte de rupture fragile des polycristaux d'aciers a été directement reliée à la taille de grain ([3]).

Pour des matériaux particulièrement plastiques comme N_I ou N_{II}, la fissuration ne peut avoir lieu à température ambiante qu'en présence d'hydrogène qui abaisse les contraintes de clivage [([4]), ([5]), ([6])] jusqu'à des seuils accessibles au cours de l'essai de traction. Plus le diamètre de grain sera faible, plus la concentration en hydrogène

nécessaire pour provoquer une rupture fragile sera élevée. La valeur $\sqrt{I}$ correspondant à cette concentration passe de 1,5 $mA^{1/2}.cm^{-1}$ pour N_{II} à 5 $mA^{1/2}.cm^{-1}$ pour N_{I}.

L'introduction d'azote modifie les propriétés de glissement du fer de zone fondue. En présence d'hydrogène, le taux de durcissement augmente provoquant une diminution de l'allongement maximal, des fissures transgranulaires conduisant à une rupture fragile apparaissent pour des concentrations en hydrogène dépendant principalement de la taille de grain.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

(1) A. Gourmelon, M. Cornet et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1651.
(2) C. Crussard et B. Jaoul, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 47, 1950, p. 599.
(3) N. J. Petch, *J. Iron Steel Inst.*, 174, 1953, p. 25.
(4) P. Blanchard et A. R. Troiano, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 57, 1960, p. 409.
(5) F. de Kazinczy, *J. Iron Steel Inst.*, 177, 1954, p. 85-92.
(6) A. R. C. Westwood, *Fracture of Solids*, Gordon and Breach, New York-London, 1963.

Centre d'Études de Chimie métallurgique
du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain*,
94400 *Vitry-sur-Seine.*

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Mécanisme de la déformation plastique d'alliages nickel-chrome de structure cubique à faces centrées.* Note (*) de Mme **Nicole Clément**, transmise par M. André Guinier.

Les mesures de volume d'activation au cours de la déformation plastique permettent de préciser le mode élémentaire de déformation d'une éprouvette de traction; les valeurs trouvées pour des alliages de nickel et de chrome d'énergie de défaut d'empilement élevée ou moyenne sont confrontées avec le mécanisme généralement admis, la traversée de la forêt par une dislocation qui glisse. Le nombre de dislocations mobiles s'élève quand l'énergie de défaut diminue.

Les courbes de traction des métaux et alliages c. f. c. polycristallins sont traditionnellement divisées en plusieurs stades dont les limites varient avec la composition des éprouvettes utilisées. Nous avons voulu préciser les mécanismes en jeu dans le cas des alliages binaires de nickel et de chrome qui présentent un réseau c. f. c. de 0 à 37 % de chrome en masse; leur énergie de défaut d'empilement tombe de plus de 150 ([1]) à 80 ergs/cm² ([2]) environ lorsque la teneur en chrome augmente.

L'une des caractéristiques de la déformation les plus directement accessibles est le volume d'activation que l'on estime à partir de changements brusques de vitesse de traction ou bien par des expériences de relaxation. Aux températures relativement basses ($T < T_f/4$) de nos expériences, les mécanismes de diffusion à longue distance jouent un rôle négligeable et l'on s'accorde ([3]) à exprimer la vitesse de traction par une formule du type

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 \exp - \frac{\Delta G}{kT},$$

ΔG : énergie d'activation;

k : constante de Boltzmann;

T : température absolue;

ce qui indique que la déformation est contrôlée par le franchissement irréversible d'obstacles par les dislocations, grâce à l'apport d'énergie thermique. (Le terme pré-exponentiel dépend de la densité ρ de segments de dislocations mobiles et de l'aire que balaie une dislocation avant de rencontrer un nouvel obstacle.)

Le volume d'activation

$$V = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \sigma_V}\right)_T = k T \left(\frac{\partial \log \dot{\varepsilon}}{\partial \sigma_V}\right)$$

se déduit des courbes donnant la vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée σ_V rapportée à la section instantanée de l'éprouvette ($\sigma_V = 2\tau$).

La figure 1 regroupe les courbes expérimentales qui donnent V en fonction de la composition, de la déformation et de la température. Les mesures sur le nickel ont été faites en changeant d'un facteur 100 la vitesse de déformation tandis que sur les alliages, les valeurs de V proviennent d'expériences de relaxation ([6]).

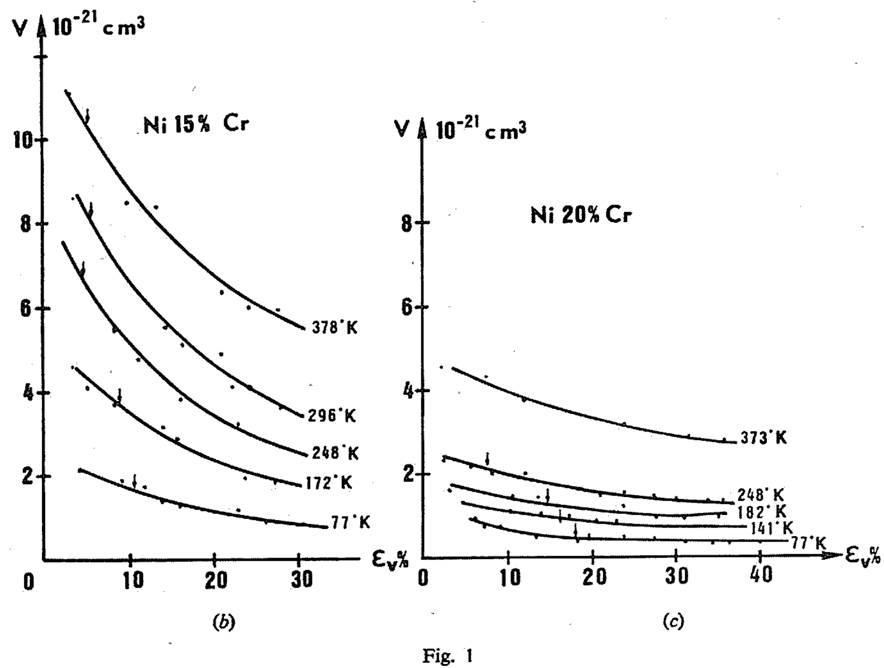
Les résultats ont pour tous les alliages une allure analogue. Le volume d'activation est très sensible à la température de l'essai, surtout pour les faibles teneurs en chrome.

V 10⁻²¹ cm³
NICKEL
273°K
200°K
190°K
77°K
ε_v%

(a)

V 10⁻²¹ cm³
Ni 37% Cr
248°K
219°K
140°K
77°K
ε_v%

(d)



(b) (c)

Fig. 1

Pour une température et une déformation données, V est plus petit quand la teneur en chrome s'élève, c'est-à-dire quand l'énergie de défaut d'empilement γ diminue.

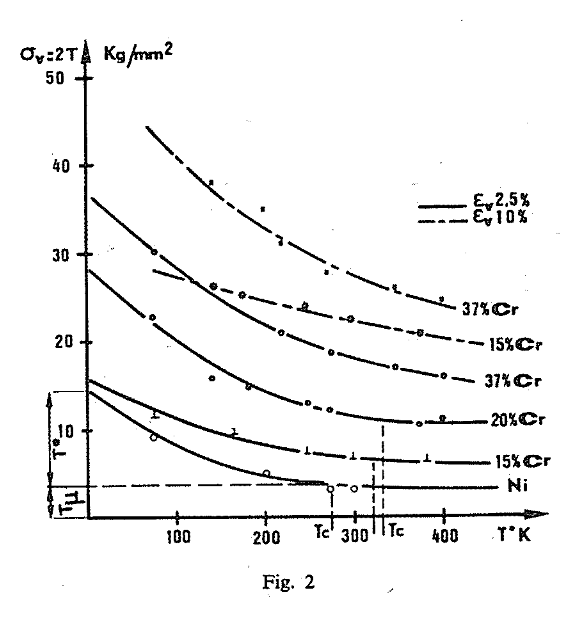


Fig. 2

Sur la figure 2 les courbes σ_V (T), tracées pour deux déformations, présentent l'allure attendue pour un phénomène thermiquement activé. Le début du palier indique la température T_c à partir de laquelle l'énergie thermique suffit à surmonter les obstacles.

TABLEAU

$\varepsilon_V = 2,5\,\%$

	Ni	Ni 15 % Cr	Ni 20 % Cr	Ni 39 % Cr
T_c (K)...............	≃ 275	320	330	> 400

Pour le nickel T_c est très voisin de la mesure de la référence ([4]). T_c augmente avec la déformation préalable et avec la teneur en chrome; au voisinage de la température critique V tend vers l'infini (*fig.* 1 *a*). L'intégration graphique des courbes de V en fonction de la contrainte appliquée pour différentes températures peut constituer une mesure de la variation d'énergie libre ΔG ([5]).

Les mesures du volume d'activation, comme d'ailleurs les mesures de l'énergie d'activation, ne suffisent pas à préciser la nature exacte des interactions entre dislocations : on admet en général [([7]), ([8])] que le phénomène principal dans le début de la déformation platique des métaux c. f. c. (à température relativement basse), est la rencontre d'un « arbre » de la « forêt » par une dislocation qui glisse. Une confirmation est apportée à cette interprétation par la comparaison des volumes d'activation aux volumes types estimés par Conrad ([7]). On remarque cependant dans nos résultats que V diminue lorsque la teneur en chrome croît ce qui s'accorde mal avec le mécanisme

envisagé. Lorsque γ est faible les dislocations sont dissociées et le volume d'activation mis en jeu devrait augmenter. Les résultats sont pourtant en accord avec ceux que l'on obtient pour les alliages de nickel et de cobalt ([8]).

La composante thermique de la contrainte, ou contrainte effective τ^*, est dans le cas d'un mécanisme de traversée de forêt inversement proportionnelle à la distance l entre les arbres :

$$\tau^* = \frac{\alpha}{l} \qquad (\alpha \text{ dépend de } \gamma).$$

D'après la figure 2 la contrainte effective augmente lorsque la teneur en chrome s'élève, c'est-à-dire lorsque γ décroît, ce qui correspond bien à une difficulté croissante de recombinaison pour les dislocations au passage des obstacles. Des courbes de la figure 2 on peut tirer une valeur de la densité de dislocations d'après Saada ([9]) :

$$\tau_\mu = \frac{\mu b}{\beta l} \qquad (\beta \simeq 4 \text{ pour les métaux c. f. c.}),$$

$$\rho = l^{-2} \simeq \left(\frac{4\tau_\mu}{\mu b}\right)^2.$$

La valeur pour le nickel $0{,}16.10^{14}/\text{m}^2$ (pour $\varepsilon \simeq 2{,}5$ %) est voisine de celle que Lin et Mac Lean ([10]) ont observée par microscopie électronique sur lame mince ($0{,}4.10^{14}/\text{m}^2$). Le nombre de dislocations tiré de la figure 2 (en tenant compte de la variation du module de cisaillement μ) est de $0{,}16.10^{14}$; $0{,}2.10^{14}$ et 2.10^{14} pour 15, 20 et 37 % de chrome respectivement, ce qui correspond à un accroissement notable du nombre de dislocations mobiles.

Nos résultats expérimentaux ne mettent en évidence (*fig.* 1) aucun décrochement imputable à l'apparition de glissement dévié (mesuré expérimentalement par la courbure de $d\sigma/d\varepsilon$ et signalé par une flèche sur chacune des courbes) ([11]). Cependant les augmentations conjointes de la contrainte effective τ^*, de la température critique et de la densité de dislocations lorsque les alliages sont de plus en plus chargés en chrome font bien apparaître la difficulté croissante qu'ont les dislocations à changer de plan de glissement lorsque γ diminue.

(*) Séance du 2 janvier 1974.

(1) P. C. J. Gallagher, *Met. Trans.*, 1, 1970, p. 2429.
(2) P. Coulomb, N. Clément, A. Clément et A. Coujou, *J. Phys.*, C 3, 27, 1966, p. 94.
(3) G. Schoeck, *Phys. Stat. Sol.*, 8, 1965, p. 499.
(4) J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964, p. 309.
(5) M. Cagnon, *Phil. Mag.*, 24, 1971, p. 1465.
(6) F. Guiu et P. L. Pratt, *Phys. Stat. Sol.*, 5, 1964, p. 11.
(7) H. Conrad, *J. of Metals*, 1964, p. 582.
(8) C. K. L. Davies, V. Sagar et R. N. Stevens, *Acta Met.*, 21, 1973, p. 1343.
(9) G. Saada, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 200.
(10) T. L. Lin, D. Mac Lean, *Met. Sci., J.* 2, 1968, p. 108.
(11) A. Beneteau et P. Coulomb, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 919.

Physique électronique,
Étude du Métal,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

MÉTALLURGIE. — *Sur la nitruration du titane par l'azote à haute température.*

Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bars, Eugène Etchessahar, Jean Debuigne** et **Alain Leroux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans ce travail ont été étudiées la cinétique de la réaction entre l'azote pur et le titane et la diffusion du non métal dans les diverses phases formées. Les températures de travail sont comprises entre 1 200 et 1 500°C.

La nitruration du titane étant fortement perturbée par des traces d'oxygène, nous avons opéré dans des conditions de propreté rigoureuses. Les gaz utilisés dans nos expériences, azote et argon de qualité U de « L'Air Liquide », sont déshydratés sur du

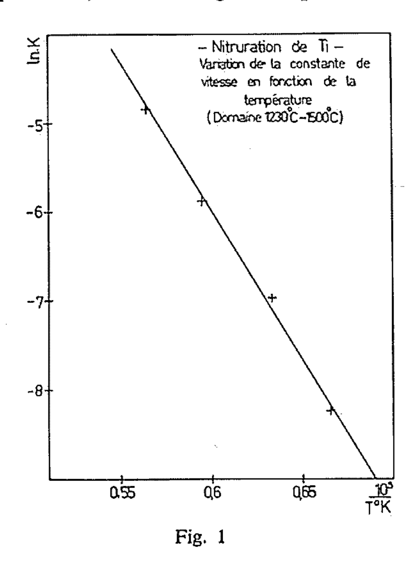


Fig. 1

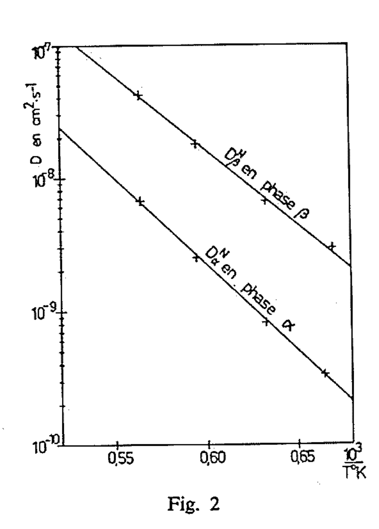


Fig. 2

perchlorate de magnésium et épurés à l'aide de copeaux d'alliage Ti-Zr, portés à 850°C. L'installation entièrement métallique a été testée à l'aide d'un détecteur de fuites à hélium. La pression partielle de l'oxygène résiduel dans les gaz traités a été estimée à 10^{-19} atm à l'aide d'une pile électrochimique solide mise au point dans notre laboratoire par M. Ansel.

Le métal étudié est du titane obtenu par fusion dans un four à bombardement électronique d'une éponge « Kroll » de très bonne pureté [1]. Les éprouvettes sont des parallélépipèdes de dimensions $20 \times 15 \times 2$ mm ayant subi un polissage mécanique suivi d'un polissage chimique et d'un recuit de normalisation en phase α à 800°C pendant 1 h sous une pression résiduelle de 5.10^{-7} Torr.

L'enceinte de nitruration en silice transparente contient un tube getter en titane rempli de copeaux d'alliage Ti-Zr et un cylindre clos en zirconium dans lequel est suspendu l'échantillon et dans lequel débouche l'arrivée d'azote. Le getter et le cylindre peuvent être chauffés par induction de courants de haute fréquence. La mesure de la température se fait à l'aide d'un micropyromètre à disparition de filament visant

l'échantillon à travers un trou, de diamètre environ 1 mm, percé dans le cylindre de zirconium.

Les gains de masse des éprouvettes aux diverses températures d'essai sont donnés dans le tableau I. Les résultats peuvent être représentés à chaque température par une expression de la forme $m^2 = K\,t$, où m est le gain de masse par unité de surface, K la constante de vitesse et t le temps. La figure 1 présente la courbe de variation de la constante de vitesse en fonction de la température. Nous obtenons l'expression

$$K = 1,15.10^6 \exp - \frac{66\,000}{RT},$$

soit une chaleur d'activation apparente de 66 000 cal.mole^{-1}.

TABLEAU I

Gain de masse des éprouvettes nitrurées.

T_k	t_s	m (mg.cm^{-2})	(*)	T_k	t_s	m (mg.cm^{-2})	(*)
1 503	900	0,479	0,263	1 681	1 200	1,785	2,79
	1 800	0,660			2 110	2,453	
	2 700	0,842			2 700	2,813	
	3 600	1,777			3 600	3,174	
1 579	1 800	1,315	0,941	1 773	1 200	2,891	8,20
	2 700	1,632			2 100	4,163	
	3 600	1,692			2 700	4,678	
	4 500	2,078			3 600	5,589	

(*) K (mg^2.cm^{-4}.s^{-1}).

L'étude métallographique des éprouvettes nitrurées ne révèle aucune trace superficielle d'oxyde. Les coupes métallographiques nous montrent, de l'extérieur vers le centre de toutes les éprouvettes, la couche de mononitrure TiN_{1-x}, une couche de phase ε, une zone α stabilisée à haute température par diffusion d'azote et le cœur de l'éprouvette resté en β au cours de la nitruration. Les interfaces sont rectilignes et parallèles à la surface de l'éprouvette. Le mononitrure est très finement cristallisé et ses grains ne sont pas discernables en microscopie optique. La couche ε, d'épaisseur voisine de celle de la couche de mononitrure, est constituée de grains à joints généralement perpendiculaires aux interfaces et occupant toute l'épaisseur de la couche. Ces grains ε sont optiquement actifs. La zone α est formée de grands grains s'étendant de l'interface ε/α à l'interface α/β. A chaque température, les lois de croissance de ces zones sont de la forme $e^2 = kt$, où e, k et t sont respectivement l'épaisseur de la zone, une constante et le temps.

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les éprouvettes brutes de nitruration sont ceux de TiN très finement cristallisé. Par abrasions parallèles à la surface de l'éprouvette, nous pouvons atteindre la zone ε et le diagramme de diffraction des rayons X effectué à ce niveau nous donne les raies de la phase Ti_2N étudiée par Holmberg [2].

La conclusion de cette étude métallographique et de diffraction des rayons X, est la confirmation de l'existence de la phase ε au moins jusqu'à 1 500°C en contradiction avec les travaux de Palty et coll. [3] et de Wasilewski et coll. [4] mais en accord avec les

travaux préliminaires de Rennhack et coll. ([5]) et avec ceux de Levinskii et coll. ([6]). Des expériences complémentaires nous permettent de penser que la phase ε pourrait être stable jusqu'au voisinage de la fusion. Ce dernier point sera précisé ultérieurement.

En conséquence des résultats précédents, il nous est possible de représenter la nitruration à l'aide d'un modèle simple de diffusion à interfaces mobiles, dans lequel on considère des réactions de transfert rapides aux interfaces et des diffusions à coefficients de diffusion constants dans les phases. Notre modèle dérive de celui mis au point par l'un d'entre nous à l'occasion d'une autre étude [([7]), ([8])]. Les concentrations aux interphases sont supposées être celles fournies par le diagramme d'équilibre titane-azote. Ce diagramme établi par Palty et coll. ([3]) a été discuté par Toth ([9]) à la lumière d'études plus récentes. Il résulte de cette discussion que les limites de phases et les températures de transition sont imprécises surtout pour le mononitrure et le sous-nitrure ε. L'imprécision est beaucoup plus faible sur les limites des domaines d'homogénéité de α et β.

Un programme de calcul sur ordinateur des coefficients de diffusion chimique de l'azote dans les phases α et β du titane, a été élaboré sur la base de notre modèle de nitruration. Les données introduites, pour chaque température, sont : les limites des domaines d'homogénéité de α et β selon Palty et coll. le temps de nitruration et les épaisseurs des zones α, ε et mononitrure. Les résultats sont donnés dans le tableau II et sur la figure 2. Les expressions des coefficients de diffusion D_α^N et D_β^N en fonction de la température sont :

$$D_\alpha^N = 0{,}685 \exp - \frac{64\,000}{RT} \qquad \text{et} \qquad D_\beta^N = 0{,}141 \exp - \frac{53\,000}{RT},$$

soient des chaleurs d'activation apparentes de 64 et 53 kcal.mole^{-1}.

TABLEAU II

Coefficients de diffusion chimique D_α^N et D_β^N *de l'azote dans les phases* α et β *du titane*

T_k	$10^9.D_\alpha^N$ ($cm^2.s^{-1}$)	$10^9.D_\beta^N$ ($cm^2.s^{-1}$)
1 503	0,33	2,95
1 579	0,81	6,6
1 681	2,5	18
1 773	6,7	44

Ces valeurs sont nettement inférieures à celles déterminées à l'aide de méthodes plus ou moins voisines, par Wasilewski et coll. ([4]), Levinskii et coll. ([6]) et Repkin et coll. ([10]). Un très grand désaccord existe d'ailleurs entre les valeurs proposées par ces divers auteurs. Les causes de ces désaccords doivent être recherchées dans les méthodes de détermination des coefficients de diffusion, dans les taux différents de pollution par l'oxygène de l'azote utilisé et dans les niveaux de pureté différents du métal étudié.

Notre étude de nitruration du titane à haute température a montré qu'une loi parabolique de nitruration est suivie et que la phase ε existe au-delà de 1 500°C et probablement jusqu'au voisinage de la fusion. A l'aide d'un modèle de diffusion à interfaces mobiles, nous avons calculé les coefficients de diffusion chimiques de l'azote dans les phase α et β du titane.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

(1) Analyse du titane étudié. Teneurs en 10^{-6} atomiques : C 280; O 900 à 1 800; Al 10 à 200; Cr 40 à 60; Fe 150 à 250; Ni 50 à 70; Er 10 à 40.

(2) B. O. Holmberg, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 1255-1261.

(3) A. E. Palty, H. Margolin et J. P. Nielsen, *Trans Amer. Soc. Met.*, 46, 1954, p. 312-328.

(4) R. J. Wasilewski et G. L. Kehl, *J. Inst. Met.*, 83, 1954-1955, p. 94-104.

(5) E. H. Rennhack, W. C. Coons et R. A. Perkins, *Trans. A. I. M. E.*, 242, 1968, p. 343.

(6) Yu. V. Levinskii, *Neorgan. Mater.*, 4, nº 12, 1968, p. 2068-2073.

(7) J. Debuigne, *Thèse*, Paris, 1966.

(8) J. Debuigne, *Métaux, Corrosion, Industrie*, 499, 1967, p. 89; 501, 1967, p. 186; 502, 1967, p. 235.

(9) L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academy Press, 1971.

(10) V. D. Repkin, G. V. Kirtukov, A. A. Kornilov et V. V. Bespalov, *Metalloterm Protessy Khimii Metallurgii « Nauka » Novosibirsk*, 1971, p. 320-330.

J.-P. B., E. E. et J. D. :
Laboratoire de Métallurgie,
Département de Chimie-Métallurgie
et
A. L. :
Département de Mathématiques
et Informatique,
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue des Buttes-de-Coësmes,*
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *De l'atténuation des contraintes résiduelles de trempe par contrôle de la résistance thermique superficielle de passage entre l'éprouvette et l'eau.* Note (*) de MM. **Jean-Charles Chevrier**, **François Moreaux** et **Gérard Beck**, présentée par M. Georges Chaudron.

A partir d'une méthode numérique de calcul des contraintes thermiques dues à la trempe, nous étudions l'évolution de ces contraintes en liaison avec l'histoire thermique du métal dans le cas de la trempe d'une éprouvette nue et d'une éprouvette enrobée d'un dépôt de résistance thermique critique.

Nous avons montré [(1), (2)] que l'influence d'un dépôt d'épaisseur choisie d'une substance de faible conductivité thermique régularise le refroidissement obtenu par trempe d'une éprouvette métallique dans l'eau. Afin de déterminer l'influence du processus de refroidissement sur les contraintes résiduelles introduites par la trempe,

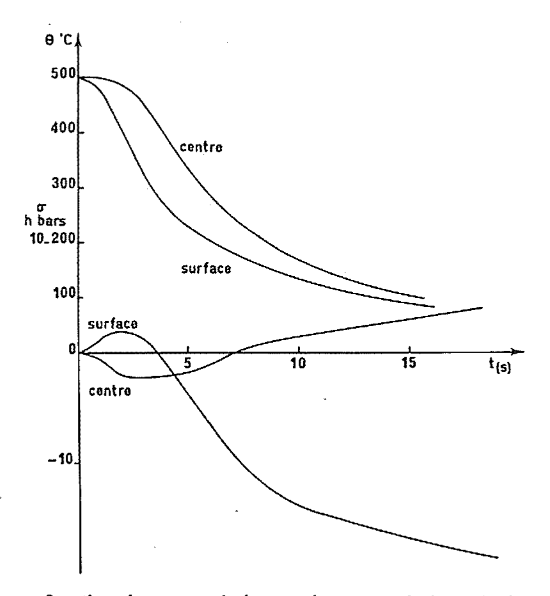


Fig. 1. — Variations, en fonction du temps, de la température et de la contrainte tangentielle au centre et à la surface d'une éprouvette de 50 mm de diamètre trempée dans l'eau à 20°C (AU 4 SG).

nous avons mis au point une méthode de calcul de l'évolution des contraintes d'origine thermique qui se développent au sein de l'éprouvette (3). Les valeurs obtenues en fin de calcul sont les contraintes résiduelles à la surface de l'éprouvette, que l'on peut également mesurer.

L'avantage du calcul est de permettre de suivre l'évolution des contraintes en chaque point de l'éprouvette en liaison avec la cinétique du refroidissement. Il est alors possible de noter les facteurs liés au refroidissement qui déterminent le taux de contraintes résiduelles et, en particulier, de comprendre le rôle bénéfique, bien que paradoxal, d'un dépôt de résistance thermique critique (1).

Sur la figure 1, nous portons l'évolution temporelle des contraintes tangentielles au centre et à la surface d'une éprouvette cylindrique de 50 mm de diamètre en alliage d'aluminium de type duralumin (AU 4 SG), trempée à l'eau froide. Sur cette même figure, nous portons les courbes de refroidissement des points correspondants de l'éprouvette.

On remarque que les contraintes sont de compression au centre et de traction en surface tant que l'écart de température entre ces deux zones de l'éprouvette augmente. De plus, les contraintes augmentent tant que la surface de l'éprouvette se refroidit plus vite que le centre. Elles diminuent ensuite, s'annulent puis s'inversent. En effet, puisque la surface est la plus froide, elle comprime le centre et, de ce fait, est soumise à un effort de traction. Dès que la surface a dépassé l'instant de sa plus grande vitesse de

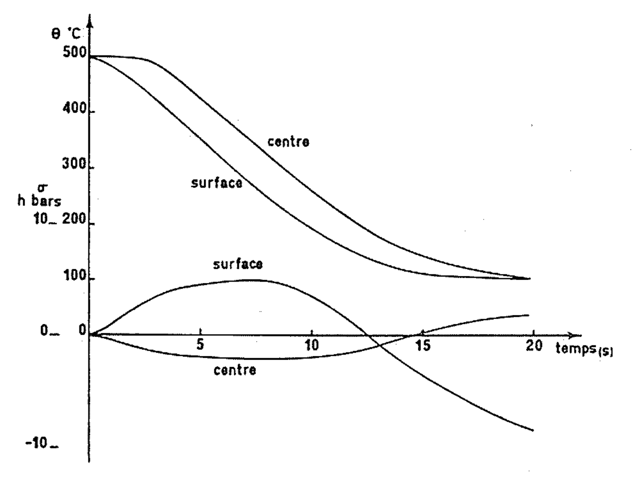


Fig. 2. — Variations, en fonction du temps, de la température et de la contrainte tangentielle au centre et à la surface d'une éprouvette de 50 mm de diamètre enrobée d'un dépôt d'épaisseur critique et trempée à l'eau bouillante (AU 4 SG).

refroidissement, la contrainte superficielle diminue, ce qui tend à diminuer les contraintes au centre. En revanche, jusqu'à l'instant où apparaît l'écart maximal de température, la vitesse de refroidissement au centre augmente. Au moment précis où la vitesse de refroidissement du centre dépasse celle de la surface, les contraintes des zones centrales augmentent. Ce sont ces deux effets antagonistes qui maintiennent quasiment constante la contrainte à laquelle est soumise la zone centrale pendant toute la période du refroidissement comprise entre les maximums de vitesse de refroidissement de la surface et du centre. Puis, le refroidissement se poursuivant, le volume de la zone centrale diminue plus vite que celui de la zone superficielle. La zone centrale est alors soumise à un effort de traction et la zone superficielle a un effort de compression. Remarquons aussi que les contraintes évoluent très lentement en fin de refroidissement et que les contraintes résiduelles ne sont atteintes que lorsque le refroidissement est complètement achevé.

Lorsque l'éprouvette, enrobée d'un dépôt de résistance thermique bien choisie, est trempée dans l'eau bouillante, le refroidissement obtenu est comparable à celui que l'on observe dans l'eau froide. On note cependant que l'écart de température entre le centre

et la surface de l'éprouvette reste constant pendant une grande partie du refroidissement. Dès le début de la trempe (*fig.* 2) les zones centrales et les zones superficielles de l'éprouvette entrent en domaine plastique, comme dans le cas de la trempe à l'eau froide. Cependant, les contraintes n'évoluent pratiquement plus puisque l'écart de température entre le centre et la surface reste longtemps constant. Remarquons cependant qu'elles augmentent légèrement, car la pente de la courbe de traction en domaine plastique s'accroît quand la température diminue. Enfin, lorsque le refroidissement se poursuit, l'évolution des contraintes est qualitativement la même que lors de la trempe à l'eau froide.

En pratique, la présence à la surface de l'éprouvette d'une résistance thermique convenablement choisie assure un taux de contraintes résiduelles plus faible que dans le cas de la trempe à l'eau froide. Nous obtenons respectivement, dans les cas des conditions expérimentales que nous avons décrit, 9,6 hbars contre 19,8 hbars pour les contraintes tangentielles de compression à la surface de l'éprouvette.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

(1) J.-C. Chevrier et G. Beck, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 892.
(2) J.-C. Chevrier et G. Beck, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1276.
(3) J.-C. Chevrier, *Thèse*, Nancy, 1973.

Laboratoire de Métallurgie
associé au C. N. R. S. sous le n° 159,
École Nationale Supérieure de la Métallurgie
et de l'Industrie des Mines,
parc de Saurupt,
54000 *Nancy.*

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Corrélation des orientations des liaisons dans une chaîne macromoléculaire. Application aux phénomènes de relaxation.* Note (*) de MM. **Bernard Valeur, Lucien Monnerie** et **Jean-Pierre Jarry**, transmise par M. Georges Champetier.

Dans le modèle d'une chaîne macromoléculaire inscrite dans un réseau tétraédrique, la fonction de corrélation des orientations des liaisons est calculée. En outre, l'expression de la fonction d'autocorrélation des orientations est utilisée pour interpréter les expériences de relaxation telles que la polarisation de fluore ıce, la résonance magnétique nucléaire et la relaxation diélectrique.

Pour une liaison interne d'une chaîne macromoléculaire, Dubois-Violette, Geny, Monnerie et Parodi ([1]) ont montré que la fonction d'autocorrélation d'orientation $M_2(t)$ était donnée par l'expression

(1) $$M_2(t) = \frac{1}{2}\langle 3\cos^2\theta(t) - 1\rangle = \frac{1}{2\sqrt{\pi W t}},$$

où $\theta(t)$ désigne l'angle dont a tourné la liaison entre l'instant initial et l'instant t, et W une fréquence microscopique de saut. Cependant les hypothèses du calcul limitent la validité de cette loi aux temps longs ($W t \gg 1$). Nous avons donc cherché à étendre cette théorie aux temps courts en utilisant le même modèle dont la description complète est donnée dans la référence ([2]).

Désignons par a, b, c et d les quatre directions des arêtes du réseau et soit $P_i^n(t)$ la probabilité à l'instant t pour que la n-ième liaison soit dirigée suivant i ($i = a, b, c$ ou d). Supposons d'autre part qu'à l'instant $t = 0$, la liaison n_0 soit dirigée suivant a, c'est-à-dire

$$P_a^{n_0}(0) = 1 \qquad \text{et} \qquad P_{i\neq a}^{n_0}(0) = 0.$$

Les fonctions de corrélation et d'autocorrélation peuvent s'écrire ([1]) respectivement sous la forme

(2) $$Q_{nn_0}(t) = \frac{4}{3}\left(P_a^n(t) - \frac{1}{4}\right),$$

(3) $$M_2(t) = Q_{n_0n_0}(t) = \frac{4}{3}\left(P_a^{n_0}(t) - \frac{1}{4}\right).$$

ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE A LAQUELLE SATISFAIT LA FONCTION DE CORRÉLATION. — Pour évaluer la variation de $P_a^n(t)$ entre l'instant t et l'instant $t+dt$, il faut dénombrer les mouvements à trois et quatre liaisons susceptıoles de faire apparaître ou disparaître la direction a en n.

Si l'on ne tient pas compte de l'exclusion de volume appliquée aux liaisons adjacentes au groupe en mouvement (effet de back-step), la séquence à considérer est ($n-3$, $n-2$, $n-1$, n, $n+1$, $n+2$, $n+3$). En appliquant à cette séquence un dénombrement analogue

à celui décrit dans [1], mais en évaluant différemment les diverses sommes, l'équation différentielle à laquelle satisfait P_a^n peut se mettre sous la forme

$$(4)\quad \frac{\partial P_a^n}{\partial t} = K_3 w_3 (P_a^{n-2} - 2 P_a^n + P_a^{n+2}) + K_4 w_4 [2 - (P_a^{n-2} + P_a^{n-1} + 4 P_a^n + P_a^{n+1} + P_a^{n+2})],$$

avec w_3, w_4 : fréquence des chocs dont l'énergie est suffisante pour permettre respectivement un saut de trois et quatre liaisons;

K_3, K_4 : probabilités d'avoir une conformation pouvant donner naissance respectivement à un mouvement à trois ou quatre liaisons.

Si nous assimilons la variation discrète de P_a^n en fonction de n à une variation continue, $P_a^{n\pm 1}$ et $P_a^{n\pm 2}$ sont développables en série de Taylor et en se limitant à l'ordre 3, l'équation (4) s'écrit :

$$(5)\quad \frac{\partial P_a^n}{\partial t} = (4 K_3 w_3 - 5 K_4 w_4) \frac{\partial^2 P_a^n}{\partial n^2} + K_4 w_4 (2 - 8 P_a^n)$$

soit encore, compte tenu de la relation (2) :

$$(6)\quad \frac{\partial Q_{nn_0}}{\partial t} = (4 K_3 w_3 - 5 K_4 w_4) \frac{\partial^2 Q_{nn_0}}{\partial n^2} - 8 K_4 w_4 Q_{nn_0}.$$

Cette équation est du type diffusion avec perte. Il s'agit ici de la diffusion de l'orientation a le long de la chaîne, le terme de perte étant dû uniquement aux mouvements à quatre liaisons.

Dans le cas considéré des solutions macromoléculaires, les chaînes sont supposées à l'équilibre, à savoir, la probabilité de trouver une conformation trans (P_t) ou gauche (P_g) ne dépend ni du temps, ni de la position dans la chaîne (chaîne uniforme). Il en résulte que K_3 et K_4 sont indépendants de n et de t.

Calcul de la fonction de corrélation. — La réponse impulsionnelle du phénomène régi par l'équation différentielle (6) est la fonction de Green :

$$G(n, t \mid n_0, 0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi A t}} \exp\left[-\frac{(n-n_0)^2}{4 A t}\right] \exp[-B t],$$

où

$$A = 4 K_3 w_3 - 5 K_4 w_4, \qquad B = 8 K_4 w_4.$$

Posons $n - n_0 = m$ et soit $\varphi(|m|)$ la fonction de corrélation à l'instant $t = 0$ imposée par la condition initiale $P_a^{n_0}(0) = 1$. La fonction de corrélation Q_m à tout instant ultérieur s'obtient en effectuant la convolution de G par $\varphi(|m|)$.

Dans la suite du calcul nous supposerons que le nombre de mouvements à quatre liaisons est négligeable ce qui est justifié dans la plupart des cas. Alors, il suffit d'envisager seulement les chaînons correspondant à m pair, et de poser donc $m = 2k$.

Dans le cas particulier où $P_t = P_g$ (= 1/3), la corrélation initiale est

$$\varphi(|k|) = \left(\frac{1}{9}\right)^{|k|}.$$

Mise sous la forme $e^{-\gamma|k|}$, la convolution de $\varphi(|k|)$ par la fonction de Green, s'effectue aisément à l'aide des transformées de Fourier et conduit à l'expression

$$Q_k(t) = \frac{1}{2} e^{\gamma^2 Wt} \left[e^{-\gamma|k|} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\gamma^2 W t} - \frac{1}{2} \frac{|k|}{\sqrt{W t}} \right) + e^{\gamma|k|} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\gamma^2 W t} + \frac{1}{2} \frac{|k|}{\sqrt{W t}} \right) \right]$$

$$\left[\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-u^2} du \right],$$

où $W = K_3 w_3$ représente la fréquence des mouvements.

La fonction d'autocorrélation se déduit de $Q_k(t)$ en faisant $k = 0$:

(7) $$M_2(t) = e^{\gamma^2 Wt} \operatorname{erfc}(\sqrt{\gamma^2 W t}),$$

expression qui redonne bien, aux temps longs, une loi en $t^{-1/2}$:

$$M_2(t) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi \gamma^2 W t}}.$$

Cette théorie est généralisable au cas des chaînes pour lesquelles $P_t > P_g$. En effet, à partir de la matrice de probabilité de transition définie par Kinsinger ([5]), la loi suivante peut être établie pour la corrélation initiale

$$\varphi(|k|) = a e^{-\gamma_1 |k|} + (1-a) e^{-\gamma_2 |k|},$$

où a, γ_1 et γ_2 sont fonction de P_t, P_g.

APPLICATION AUX PHÉNOMÈNES DE RELAXATION. — *Polarisation de fluorescence.* — La relation (7) peut être directement appliquée pour exprimer l'anisotropie instantanée d'émission d'un chromophore solidaire d'une liaison interne de la chaîne. En effet [([6]), ([7])] :

$$r(t) = r_0 M_2(t),$$

r_0 étant l'anisotropie d'émission fondamentale.

Par ailleurs, dans les expériences de polarisation de fluorescence en excitation continue, la grandeur mesurée est l'anisotropie moyenne $\bar{r}$ définie par

$$\bar{r} = \int_0^\infty r(t) \exp\left(-\frac{t}{\tau} \right) \frac{dt}{\tau} \qquad (\tau \text{ : durée de vie de fluorescence du chromophore}),$$

ce qui donne

$$\frac{1}{\bar{r}} = \frac{1}{r_0} (1 + \sqrt{\gamma^2 W \tau}).$$

Relaxation magnétique nucléaire. — Si l'on pose $\tau_D = 1/\gamma^2 W$, l'expression (7) relative à la fonction d'autocorrélation, s'écrit :

$$M_2(t) = \exp\left[\frac{t}{\tau_D} \right] \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{t}{\tau_D}},$$

ce qui est précisément le résultat obtenu par Hunt et Powles (4) pour le modèle unidimensionnel de diffusion de défauts proposé par Glarum ([3]). Le temps de relaxation

spin-réseau T_1, calculé [4] à partir de cette relation est donc applicable au modèle de mouvements moléculaires considéré dans ce travail.

Relaxation diélectrique. — Pour les expériences de relaxation diélectrique, la fonction d'autocorrélation qui intervient est

$$M_1(t) = \langle \cos \theta(t) \rangle.$$

Or, dans le réseau diamant [1] :

$$M_1(t) = M_2(t).$$

Il s'ensuit que la relation (7) décrit également le comportement d'un dipôle unique au sein d'une chaîne macromoléculaire.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

(1) E. Dubois-Violette, F. Geny, L. Monnerie et O. Parodi, *J. Chim. Phys.*, 66 1969, p. 1865; E. Dubois-Violette, *Thèse Doctorat d'État, Orsay*, 1971.
(2) L. Monnerie et F. Geny, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1691.
(3) S. H. Glarum, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 639.
(4) B. I. Hunt et J. G. Powles, *Proc. Phys. Soc.*, 88, 1966, p. 513.
(5) J. B. Kinsinger dans : *Markov chains and Monte-Carlo calculations in polymer Science* (Ed. par G. G. Lowry), Marcel Dekker, New-York, 1970, chap. 4.
(6) A. Jablonski, *Z. Naturforschung*, 16 *a*, 1961, p. 1.
(7) T. Tao, *Biopolymers*, 8, 1969, p. 609.

Laboratoire de Physicochimie structurale et macromoléculaire associé au C. N. R. S., École Supérieure de Physique et Chimie industrielles de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, 75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de la température et du solvant sur la réactivité du p-chlorostyrène en polymérisation cationique.* Note (*) de MM. **Patrick Borg** et **Ernest Maréchal**, transmise par M. Georges Champetier.

Les rapports de réactivité du styrène et du *p*-chlorostyrène ont été déterminés dans diverses conditions expérimentales. Les différences des enthalpies et des entropies d'activation associées aux diverses réactions de copolymérisations ont été calculées.

Les variations des rapports de réactivité r_1 et r_2 en fonction des conditions expérimentales sont, en polymérisation cationique, infiniment plus complexes qu'en polymérisation radicalaire. Malheureusement peu d'études systématiques ont été faites sur ce sujet et en ce qui concerne l'influence de la température de polymérisation il existe au maximum cinq ou six études complètes et homogènes c'est-à-dire faites par un même auteur. C'est la raison pour laquelle dans l'ensemble de nos travaux sur la réactivité en polymérisation cationique ([1]) nous avons entrepris un certain nombre d'études relatives à l'influence des paramètres expérimentaux sur les valeurs r_1 et r_2 et plus particulièrement sur l'influence de la température de polymérisation. Le présent travail concerne l'étude des variations de r_1 et r_2 avec la température de polymérisation θ, et le solvant, pour le système *p*-chlorostyrène-styrène. Des études relatives à la copolymérisation du styrène et de ses dérivés substitués ont déjà été faites par Overberger ([2]), Furukawa ([3]), Visse ([4]), Laval ([5]), Cohen [([6]), ([7])]. Les rapports de réactivité ont été déterminés par la méthode de Mayo et Lewis ([8]). Les résultats sont donnés par le tableau I en ce qui concerne la température et le tableau II, en ce qui concerne la nature du solvant.

TABLEAU I

Influence de la température de polymérisation θ sur la valeur de r_1 et r_2 pour le système p-chlorostyrène (indice 1)-styrène (indice 2).
Solvant : CH_2Cl_2; $[TiCl_4] = 0{,}003$ mole.l^{-1}; $[M] = 0{,}1$ mole.l^{-1}

θ (°C)	r_1	r_2	$1/r_2$	$r_1\,r_2$
—75	0,54 ± 0,02	3,33 ± 0,06	0,30	1,80
—30	0,40 ± 0,06	3,5 ± 0,4	0,28	1,40
0	0,40 ± 0,09	3,8 ± 0,3	0,26	1,52
25	0,4 ± 0,2	3,9 ± 0,9	0,25	1,56

TABLEAU II

Influence de la nature du solvant sur la valeur de r_1 et r_2 pour le système p-chlorostyrène (indice 1)-styrène (indice 2).
θ = 5°C; $[TiCl_4] = 0{,}01$ mole.l^{-1}; $[M] = 0{,}2$ mole.l^{-1}.

Solvant	ε	r_1	r_2	$1/r_2$
CCl_4	2,2	0,24 ± 0,08	3,7 ± 0,7	0,27
CH_2Cl_2	9,1	0,51 ± 0,09	3,7 ± 0,2	0,27
$C_6H_5NO_2$	29,7	0,43 ± 0,09	1,9 ± 0,2	0,52

Les valeurs du tableau I permettent de tracer en fonction de 1/T les droites :

$$\operatorname{Log} r_1 = \frac{\Delta S^{\neq}_{11} - \Delta S^{\neq}_{12}}{R} - \frac{E_{11} - E_{12}}{RT},$$

$$\operatorname{Log} r_2 = \frac{\Delta S^{\neq}_{22} - \Delta S^{\neq}_{21}}{R} - \frac{E_{22} - E_{21}}{RT},$$

dans lesquelles E_{ij} et $\Delta S^{\neq}_{ij}$ sont respectivement l'enthalpie et l'entropie d'activation pour l'attaque du cation i par le monomère j. Du tracé de ces droites, on déduit les valeurs

$$E_{11} - E_{12} = +0{,}43 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad (1)$$

$$E_{22} - E_{21} = -0{,}20 \text{ kcal.mole}^{-1} \quad (2)$$

$$\Delta S^{\neq}_{11} - \Delta S^{\neq}_{12} = -3{,}38 \text{ cal.mole}^{-1}.(^{\circ}\text{K})^{-1} \quad (3)$$

$$\Delta S^{\neq}_{22} - \Delta S^{\neq}_{21} = +3{,}34 \text{ cal.mole}^{-1}.(^{\circ}\text{K})^{-1} \quad (4)$$

Si on compare les valeurs **1** et **2** à celles trouvées pour d'autres dérivés para du styrène ([4]) on s'aperçoit qu'elles sont relativement faibles. Des valeurs de E_{22} et $\Delta S^{\neq}_{22}$ ([9]) on déduit

$$E_{21} \simeq 9 \text{ kcal.mole}^{-1} \qquad \text{et} \qquad \Delta S_{21} \simeq 15 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1}.$$

Compte tenu des valeurs **1**, **2**, **3**, **4**, on voit que le choix entre les deux monomères par un même cation, est de nature essentiellement entropique.

Dans tous les cas, la réactivité du chlorostyrène (par rapport au cation du styrène ou au cation du chlorostyrène) est inférieure à celle du styrène par rapport au même cation. Il est intéressant de comparer les valeurs obtenues avec celles de Plesch et Nasirov ([10]) :

$r_1 = 0{,}64$ et $r_2 = 0{,}80$ (amorçage par $AlC_2H_5Cl_2$ dans CH_2Cl_2 à 0°C).

ainsi qu'avec celles de Ikeda, Higashimura et Okamura ([11]) :

$r_1 = 0{,}3$ et $r_2 = 3{,}6$ (amorçage par H_2SO_4 dans CH_2Cl_2 à 30°C).

Nous voyons que nos résultats sont très proches de ceux de Higashimura bien que l'amorceur soit différent. Par ailleurs, le résultat de Plesch est plus conforme avec ce que Olivier ([12]) a obtenu pour le chloro-6 indène dont le chlore est également en position para, par rapport à la double liaison :

$r_1 = 0{,}04$ et $r_2 = 0{,}59$ (amorceur $TiCl_4$, CH_2Cl_2 à −40°C).

Dans tous les cas, les réactivités expérimentales relatives du styrène et du chloro-4 styrène par rapport au cation du styrène ou du chloro-4 styrène sont en parfait accord avec les réactivités théoriques résultant des calculs de chimie quantique.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

([1]) E. Maréchal, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A 7, 1973, p. 433.
([2]) C. G. Overberger, L. H. Arond et J. J. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5541.
([3]) J. Furukawa, *I. U. P. A. C. Meeting*, Helsinki, 1972.
([4]) F. Visse et E. Maréchal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973.

([5]) F. LAVAL et E. MARÉCHAL (à paraître).
([6]) S. COHEN, P. BELLIARD et E. MARÉCHAL, *Polymer*, 1973.
([7]) C. BUNEL, S. COHEN, J. P. LAGUERRE et E. MARÉCHAL, *Symposium international sur la polymérisation cationique*, Rouen, 1973.
([8]) F. R. MAYO et F. M. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1594.
([9]) T. HIGASHIMURA, *Structure and Mechanism in Vinyl Polymerization*, Dekker, 1969, p. 313.
([10]) P. PLESCH et NASIROV, Communication privée.
([11]) K. IKEDA, T. HIGASHIMURA et S. OKAMURA, *Kobunshi Kagaku*, 26 (289), 1969, p. 364.
([12]) M. OLIVIER, *Thèse*, Rouen, 1973, M. OLIVIER et E. MARÉCHAL, *Bull. Soc. chim Fr.*, 1973, p. 3096.

Institut National Supérieur
de Chimie industrielle de Rouen,
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude physicochimique de réticulats-modèle de polydiméthylsiloxane.* Note (*) de MM. **Ahmed Belkebir-Mrani, Jean Herz** et **Claude Picot**, transmise par M. Georges Champetier.

Des réticulats-modèle de polydiméthylsiloxane ne différant que par la longueur des chaînes linéaires comprises entre points de réticulation successifs ont été préparés.

L'étude par compression uniaxiale de ces gels a permis de mettre en évidence que leur comportement est proche de l'idéalité.

Nous avons récemment relaté (1) la préparation de réticulats-modèle de polydiméthylsiloxane (PDMS) par action des extrémités silane de chaînes de PDMS sur un réactif tétrafonctionnel, le tétraallyloxyéthane, en proportion stœchiométrique. La réaction, catalysée par H_2PtCl_6, conduit à des réticulats de structure topochimique bien définie, constitués de chaînes élastiques de longueur connue et quasiment constante au sein d'un gel, reliant entre eux des points de ramification (nœuds) tétrafonctionnels.

Il nous a paru utile de voir si les propriétés physicochimiques des réticulats ainsi préparés répondent à la définition du réticulat idéal, dans lequel toutes les chaînes sont élastiques, c'est-à-dire liées par leurs deux extrémités à deux nœuds différents, ce qui devrait exclure la présence de chaînes pendantes, de boucles et également de nœuds physiques (enchevêtrements).

Dans la présente Note nous résumerons les résultats d'une étude sur une série homologue de réticulats de PDMS, préparés dans l'heptane, à 60°C, à une concentration sensiblement constante ($v_c \simeq 0{,}35$), et ne différant que par la longueur de leurs chaînes élastiques (GMST).

Dans un premier temps nous avons déterminé le taux de gonflement à l'équilibre q_i de ces réticulats dans l'heptane. Nous avons ensuite soumis ces mêmes gels à des expériences de compression uniaxiale. Ces mesures ont été effectuées sur des morceaux de gel cylindriques de 1 cm de hauteur et de 1 cm de diamètre placés entre deux plateaux en « teflon ». Ces échantillons préalablement débarrassés du polymère précurseur extractible ($\sim 2\,\%$) puis gonflés à l'équilibre dans l'heptane (taux de gonflement q_i) sont soumis à une force f qui produit une déformation : la hauteur passe de L_i à L, en même temps que le taux de gonflement passe de q_i à q. Nous nous sommes limités à des déformations faibles ($< 20\,\%$) et nous avons vérifié que pour maintenir une déformation donnée la force nécessaire est indépendante du temps, ce qui exclut toute influence parasite de la relaxation. Toutes nos mesures ont été effectuées à 20°C.

Pour l'interprétation des résultats nous avons fait appel à l'expression bien connue [(2), (3)] qui relie la force appliquée à la déformation du gel :

$$f = A\,h^{2/3}\,q_i^{2/3}\,RT\,\frac{V_p}{L_i}\,\nu_e\left(-\Lambda^{-2}\,\frac{q}{q_i}+\Lambda\right),$$

dans laquelle A est une constante, V_p le volume du gel à l'état sec, ν_e le nombre de chaînes élastiques par unité de volume de gel sec, h le « memory-term », caractérisant l'état de relaxation des chaînes élastiques lors de la formation du réticulat, q, q_i, L, L_i ont déjà été définis, et Λ caractérise la déformation ($= L/L_i$).

Nous posons

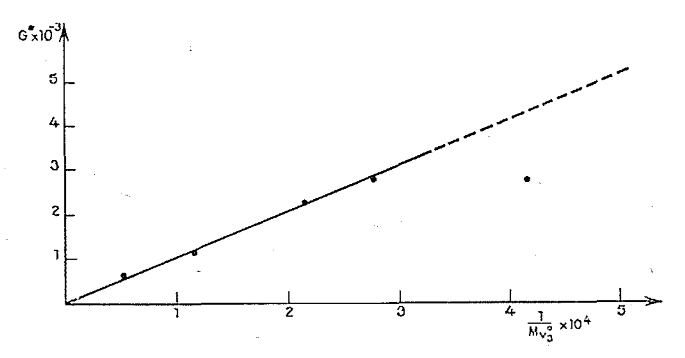
$$G = A x v_c^{2/3} q_i^{2/3} RT \frac{V_p}{L_i} \nu_e,$$

$x^{3/2}$ étant le rapport du « memory-term » à la concentration en segments lors de la formation du réticulat ([3]).

Le module $G^* = G/[v_c^{2/3} q_i^{2/3} (V_p/L_i)]$ est expérimentalement accessible et on peut donc examiner sa variation en fonction des paramètres structuraux. Or, si le réticulat est idéal, le nombre de chaînes élastiques est donné par

$$\nu_e = \frac{1}{M v_3^0},$$

M étant la masse moléculaire des chaînes élastiques et v_3^0 le volume spécifique du réticulat sec. Si par contre le réticulat contient, outre les chaînes élastiques « primaires », ν_p chaînes



Variation de G* en fonction de $1/M v_3^0$.

pendantes et ν_n chaînes élastiques supplémentaires dues à des nœuds physiques, on peut écrire

$$G^* = A x RT \left(\frac{1}{M v_3^0} - \nu_p + \nu_n \right).$$

Si on porte sur un graphique G* en fonction de $1/M v^0$ les points s'alignent sur une droite passant par l'origine (*fig.*) sauf ceux relatifs aux réticulats les plus serrés. Le fait que cette droite passe par l'origine conduit à admettre que nos gels se trouvent très près de l'idéalité,

TABLEAU

Compression de GMST dans l'heptane

M	v_c	q_i	G	G*	$1/M v^0$
1 660.........	0,37	7,6	475	1 660	5,85. 10^{-4}
2 350.........	0,37	8,40	670	2 720	4,14 »
3 500.........	0,36	8,65	690	2 740	2,78 »
4 500.........	0,37	8,56	590	2 300	2,15 »
8 700.........	0,33	12,05	200	1 150	1,15 »
17 500........	0,34	16,70	1 140	625	0,556 »

car on ne peut raisonnablement admettre que pour tous les échantillons étudiés il y ait une exacte compensation entre ν_p et ν_n.

D'autre part la pente de la droite $G^* = f(1/M\, v_3^0)$ est égale à RT A x; l'on trouve expérimentalement $1{,}02.10^7$, d'où A x = 0,41. Si l'on admet avec Dušek et Prins [(2), (3)] que A est égal à l'unité, on peut en tirer x, que nous avons défini plus haut. Selon ces mêmes auteurs x est égal au rapport de l'écart quadratique moyen des chaînes après et avant réticulation. La valeur x = 0,41 est voisine de celle obtenue par Prins et coll. (3) sur d'autres réticulats.

Ainsi, l'étude par compression uniaxiale d'une série homologue de réticulats, préparés dans des conditions bien définies, a permis de mettre en évidence que leur comportement est proche de l'idéalité : le nombre de chaînes élastiques déterminé expérimentalement est en accord avec les prévisions théoriques, sauf quand le PDMS précurseur est de très faible masse moléculaire.

Pour ces derniers échantillons, toutefois, le caractère gaussien des chaînes très courtes peut être contesté, le réactif tétrafonctionnel doit également jouer un rôle non négligeable et enfin la formation de boucles (chaîne liée par ses deux extrémités à un même nœud) ne peut pas être considérée comme improbable. Il n'est donc pas étonnant que les réticulats très serrés présentent ainsi un comportement anormal.

Ce travail a été effectué dans le cadre du contrat n° 72.7.0735 accordé par la D. G. R. S. T.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

(1) J. Herz, A. Belkebir-Mrani et P. Rempp, *European Polymer J.*, 9 (11), 1973), p. 1165.
(2) K. Dusek et W. Prins, *Adv. Polymer Sci.*, 6, 1969, p. 1.
(3) D. Froelich, D. Crawford, R. Rozek et W. Prins, *Macromolecules*, 5, 1972, p. 100.

Centre de Recherches
sur les Macromolécules,
C. N. R. S.,
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg-Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline d'une antivitamine* K : *l'α-naphtyl-3 hydroxy-4 coumarine*. Note (*) de MM. **Georges Bravic, Jacques Gaultier, Serge Geoffre** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

Comme un grand nombre de dérivés de l'hydroxy-4 coumarine, l'α-naphtyl-3 hydroxy-4 coumarine a, sur la coagulation sanguine, une action antagoniste de celle des vitamines K. Cette action est importante et voisine de celle de l'AVK naturelle, le dicoumarol (1). L'originalité de la molécule est de posséder un substituant encombrant, le groupe naphtyle,

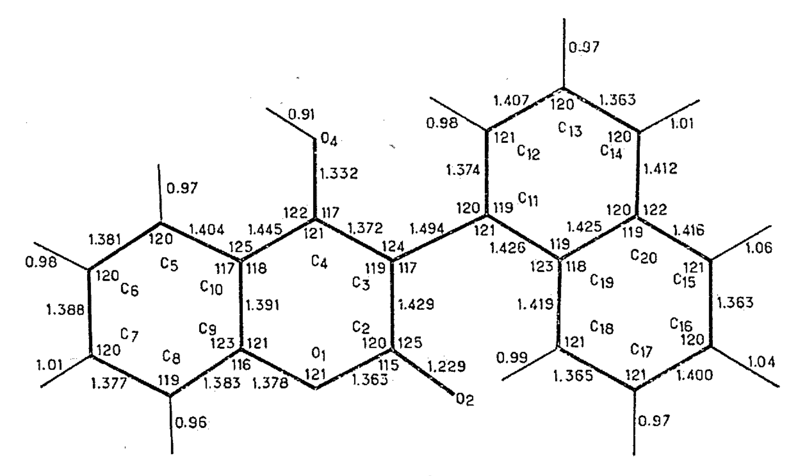


Fig. 1. — Distances et angles interatomiques.

directement fixé sur l'enchaînement coumarinique et non, comme la plupart des dérivés, par l'intermédiaire d'un atome de carbone.

Le produit étudié, synthétisé au laboratoire, a été cristallisé par lent refroidissement d'une solution benzénique saturée.

Les paramètres de la maille orthorhombique sont les suivants :

$$a = 14{,}154 \pm 0{,}004 \text{ Å}, \qquad b = 7{,}902 \pm 0{,}002 \text{ Å}, \qquad c = 24{,}620 \pm 0{,}007 \text{ Å}.$$

Groupe spatial P *b c a*. Densité calculée 1,39 pour 8 molécules dans la maille.

Les mesures des intensités des rayons X diffractés ont été réalisées sur diffractomètre trois cercles « Siemens ». La structure de départ a été obtenue par méthode directe de multisolution. L'affinement par moindres carrés des paramètres atomiques de position et d'agitation thermique a été arrêté à la valeur R = 0,04 du facteur de reliabilité (tableau).

L'organisation cristalline (*fig.* 2) est caractérisée par la présence de liaisons hydrogène dans la direction *a* entre molécules homologues par les axes 2_1 parallèles à cette direction (OH...O = 1,77 Å; O...O = 2,66 Å). La cohésion dans les deux autres directions principales est assurée par contacts de Van der Waals. On n'observe pas les liaisons de superposition π habituelles entre les enchaînements coumariniques, du fait de la présence du substituant encombrant α naphtyle.

La molécule se distingue de celle du « *Dicoumarol* » ([2]) par une plus grande symétrie des liaisons du pont lactone en O (1) (1,40 et 1,34 Å pour le dicoumarol) et une délocalisation électronique plus marquée le long de l'enchaînement O (2) – C (2) – C (3) – C (4) – O (4). Des observations analogues ont été faites pour les molécules de « *Marcoumar* » ([3]) et de

TABLEAU

Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique ($\times 10^4$)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
O (1)......	—0,0311 (1)	0,1464 (2)	0,0567 (0)	27 Å²	226	12	— 2	— 5	4
C (2)......	—0,0263 (1)	0,2024 (2)	0,0044 (1)	29	173	12	— 6	1	— 9
O (2)......	0,0539 (1)	0,2271 (2)	—0,0130 (1)	26	267	16	—25	1	5
C (3)......	—0,1113 (1)	0,2305 (2)	—0,0256 (1)	26	152	12	2	1	— 5
C (4)......	—0,1968 (1)	0,2029 (2)	—0,0009 (1)	28	143	11	5	— 3	— 1
O (4)......	—0,2744 (1)	0,2376 (2)	—0,0294 (0)	25	255	13	23	0	28
C (5)......	—0,2849 (1)	0,0931 (2)	0,0811 (1)	32	196	13	3	2	6
C (6)......	—0,2814 (1)	0,0263 (3)	0,1329 (1)	42	238	13	— 5	9	15
C (7)......	—0,1952 (1)	0,0004 (3)	0,1585 (1)	54	240	12	16	1	20
C (8)......	—0,1121 (1)	0,0417 (3)	0,1326 (1)	41	237	12	26	— 6	8
C (9)......	—0,1164 (1)	0,1075 (2)	0,0806 (1)	31	167	11	5	0	— 5
C (10).....	—0,2013 (1)	0,1354 (2)	0,0536 (1)	31	139	11	6	1	— 5
C (11).....	—0,1006 (1)	0,2934 (2)	—0,0825 (1)	24	158	13	7	2	7
C (12).....	—0,0674 (1)	0,4542 (2)	—0,0917 (1)	41	152	18	—11	4	3
C (13).....	—0,0516 (1)	0,5144 (2)	—0,1447 (1)	48	172	23	—12	6	35
C (14).....	—0,0678 (1)	0,4129 (3)	—0,1885 (1)	48	227	16	3	6	43
C (15).....	—0,1181 (1)	0,1372 (3)	—0,2257 (1)	61	276	12	16	1	5
C (16).....	—0,1512 (2)	—0,0231 (3)	—0,2181 (1)	66	264	14	4	— 9	—27
C (17).....	—0,1697 (1)	—0,0824 (3)	—0,1656 (1)	46	187	17	— 8	— 8	—13
C (18).....	—0,1545 (1)	0,0183 (2)	—0,1214 (1)	32	163	13	— 7	— 2	8
C (19).....	—0,1194 (1)	0,1854 (2)	—0,1276 (1)	26	158	12	17	1	
C (20).....	—0,1017 (1)	0,2465 (2)	—0,1811 (1)	35	197	12	21	3	1
H (4)......	—0,3288 (13)	0,2406 (25)	—0,0094 (7)	5,9	-	-	-	-	-
H (5)......	—0,3448 (12)	0,1142 (21)	0,0633 (6)	4,2	-	-	-	-	-
H (6)......	—0,3401 (13)	0,0000 (23)	0,1521 (7)	5,0	-	-	-	-	-
H (7)......	—0,1929 (12)	—0,0477 (23)	0,1965 (7)	4,6	-	-	-	-	-
H (8)......	—0,0514 (11)	0,0228 (21)	0,1491 (6)	4,1	-	-	-	-	-
H (12).....	—0,0540 (12)	0,5277 (21)	—0,0607 (7)	4,3	-	-	-	-	-
H (13).....	—0,0288 (13)	0,6301 (24)	—0,1484 (7)	5,8	-	-	-	-	-
H (14).....	—0,0558 (12)	0,4508 (22)	—0,2273 (6)	4,4	-	-	-	-	-
H (15).....	—0,1037 (13)	0,1878 (23)	—0,2647 (7)	5,2	-	-	-	-	-
H (16).....	—0,1604 (14)	—0,0959 (25)	—0,2527 (8)	5,8	-	-	-	-	-
H (17).....	—0,1980 (13)	—0,1927 (24)	—0,1609 (7)	5,9	-	-	-	-	-
H (18).....	—0,1675 (11)	—0,0203 (21)	—0,0839 (6)	3,8	-	-	-	-	-

« *Warfarine* » (4). Par contre la géométrie moléculaire « en toit » observée dans toutes les autres antivitamines K ne se retrouve pas ici. Il est donc raisonnable d'admettre que la forme moléculaire observée dans le cristal n'est pas la forme biologiquement active; la molécule doit subir une transformation, soit par addition, soit par céto-énolisation, pour acquérir la conformation indispensable à son activité.

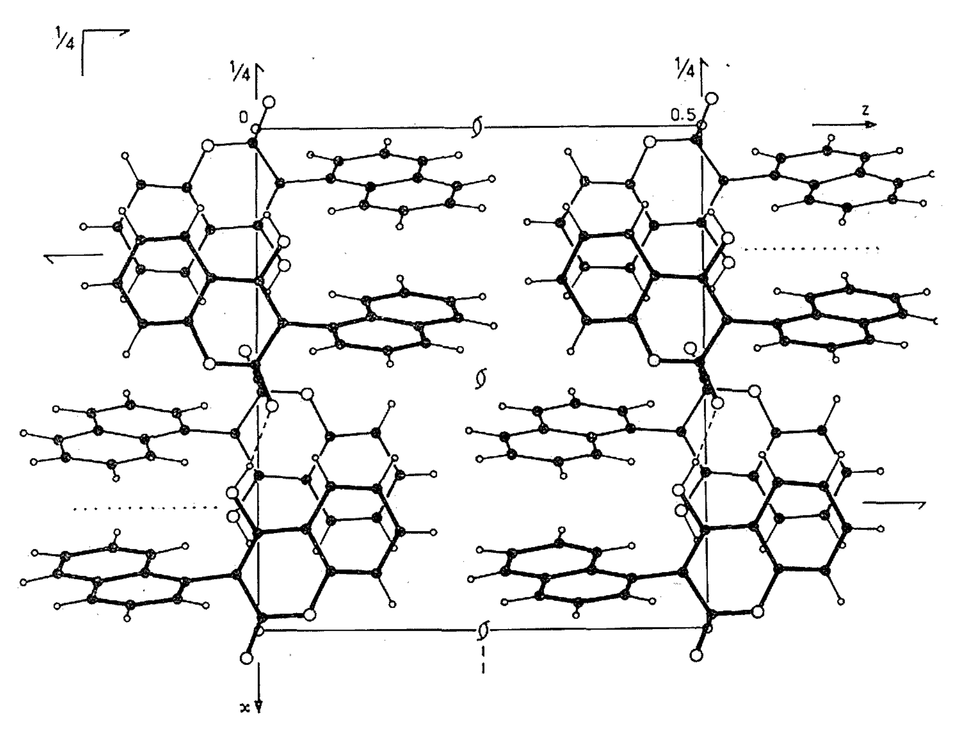


Fig. 2. — Projection de la structure selon l'axe O*y*.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

(1) MORAUX, *Thèse d'État*, Lyon, 1956.
(2) G. BRAVIC, J. GAULTIER et C. HAUW, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1790.
(3) G. BRAVIC, J. GAULTIER et C. HAUW, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1112.
(4) G. BRAVIC, J. GAULTIER et C. HAUW, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1215.

Laboratoire de Cristallographie
et de Physique cristalline
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude de la solvatation dans les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde.* Note (*) de Mme **Jacqueline Courtot-Coupez** et M. **Christian Madec**, présentée par M. Gaston Charlot.

Nous avons évalué les paramètres de transfert des cations (Ag^+, Na^+ et Cs^+), des anions (Cl^-, I^- et I_3^-) et de la molécule d'iode (I_2), du carbonate de propylène à ses mélanges avec le diméthylsulfoxyde, en adoptant comme hypothèse de travail celle de H. Strehlow relative au couple ferrocène-ferricinium. L'interprétation des résultats confirme l'influence de la structure des milieux solvants sur l'enthalpie libre de transfert des ions et des molécules.

L'analyse des phénomènes de solvatation dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde semble indiquer que les enthalpies libres de transfert des ions et des molécules subissent fortement l'influence des structures particulières qui peuvent exister au sein des mélanges

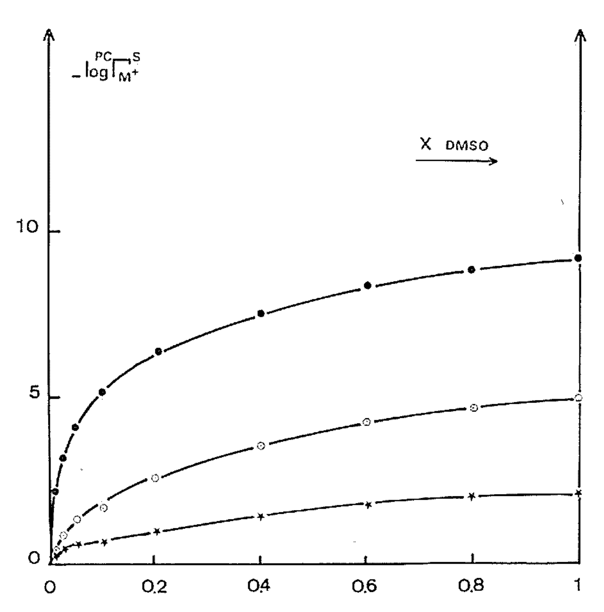


Fig. 1. — Variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert des cations du carbonate de propylène aux mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X de diméthylsulfoxyde.

● Ag^+; ○ Na^+; ★ Cs^+.

binaires. Afin de confirmer cette interprétation, nous nous sommes proposé de poursuivre nos travaux en étudiant les interactions spécifiques soluté-solvant dans les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde d'une part et dans les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde d'autre part. Dans un premier temps, nous avons porté notre choix sur les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde. L'analyse des principales propriétés physiques de ces milieux binaires ([1]) montre que l'intensité des interactions entre les molécules de carbonate de propylène et de diméthylsulfoxyde est relativement peu

importante. Pour comparer les résultats de ce travail à ceux obtenus dans le cas des mélanges eau-diméthylsulfoxyde, nous avons évalué les coefficients d'activité de transfert de cations, d'anions et de molécules du carbonate de propylène à ses mélanges avec le diméthylsulfoxyde.

SOLVATATION DES CATIONS. — Les coefficients d'activité de transfert des cations Ag^+, Na^+ et Cs^+ ont été évalués au moyen de techniques expérimentales identiques à celles utilisées dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde [(2), (3)]. Sur la figure 1 est représentée

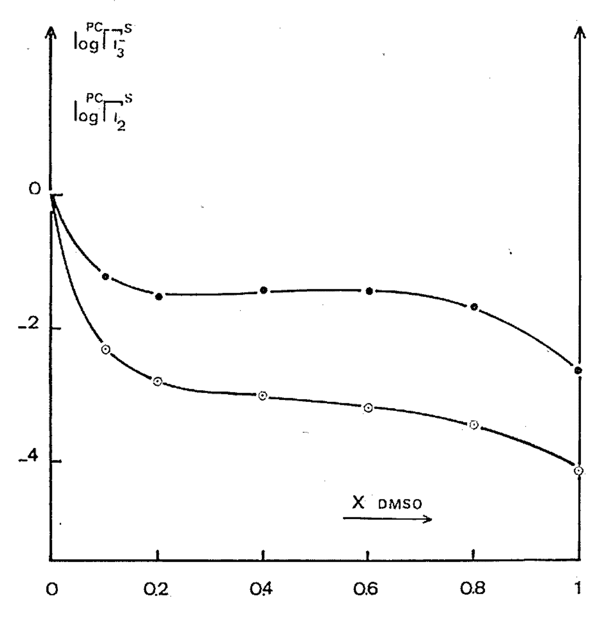


Fig. 2. — Variation du logarithme des coefficients d'activité de transfert de l'anion triiodure (●) et de la molécule d'iode (○) du carbonate de propylène aux mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde en fonction de la fraction molaire X de diméthylsulfoxyde.

l'évolution des coefficients d'activité de transfert des cations en fonction de la fraction molaire du diméthylsulfoxyde dans le milieu.

Le fort pouvoir solvatant du diméthylsulfoxyde vis-à-vis des cations a été mis en évidence par de nombreux travaux [(5), (6)]; à l'inverse, le carbonate de propylène solvate peu les espèces cationiques (6). Les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde étant assimilables à des mélanges pratiquement idéaux, on attend une variation importante du coefficient d'activité de transfert des cations dès l'addition de diméthylsulfoxyde au carbonate de propylène, ce que confirment les résultats expérimentaux. Dans le cas particulier du proton, les mesures que nous avons effectuées montrent également que la variation importante du coefficient d'activité de transfert de ce cation correspond à des mélanges dont la fraction molaire en diméthylsulfoxyde est inférieure à 0,05.

SOLVATATION DES ANIONS. — Les coefficients d'activité de transfert des anions chlorure Cl^- et iodure I^- ont été évalués à partir des produits de solubilité de leur sel d'argent dans

le carbonate de propylène et dans les mélanges ainsi qu'à partir du coefficient d'activité de transfert du cation argent (Ag^+). Dans le cas des anions complexes $AgCl_2^-$ et AgI_2^-, la détermination de ces coefficients nécessite la connaissance des constantes de stabilité des complexes. Nos résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

Variation des coefficients d'activité de transfert de quelques anions du carbonate de propylène aux mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde

X_{DMSO}	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$\log {}^{PC}\Gamma^S_{Cl^-}$	0	+0,2	+0,2	+0,1	+0,1	0	—0,2
$\log {}^{PC}\Gamma^S_{I^-}$	0	+0,1	0	0	0	—0,1	—0,4
$\log {}^{PC}\Gamma^S_{AgCl_2^-}$	0	0	—0,1	—0,3	—0,3	—0,5	—0,6
$\log {}^{PC}\Gamma^S_{AgI_2^-}$	0	+0,1	0	+0,2	+0,1	—0,1	—0,4

Le diméthylsulfoxyde et le carbonate de propylène appartiennent à la famille des solvants aprotoniques. Ils présentent peu d'affinité pour les anions tels que le chlorure. Les interactions chlorure-solvant seront donc peu modifiées par mélange de carbonate de propylène et de diméthylsulfoxyde. Il en résulte que la variation des coefficients d'activité de transfert des anions simples (Cl^-, I^-) en fonction de la composition du milieu solvant doit être assez peu importante.

Les anions complexes $AgCl_2^-$ et AgI_2^- sont légèrement plus solvatés par le diméthylsulfoxyde que par le carbonate de propylène. Ces résultats montrent que la solvatation plus ou moins forte de ces anions par les solvants aprotiques n'est pas uniquement due aux polarisabilités respectives des ions et des molécules de solvant, le carbonate de propylène ayant une polarisabilité moléculaire supérieure à celle du diméthylsulfoxyde.

SOLVATATION DE L'ANION TRIIODURE ET DE LA MOLÉCULE D'IODE. — L'évaluation des coefficients d'activité de transfert de l'anion triiodure et de la molécule d'iode nécessitent la connaissance des potentiels normaux apparents des couples I^-/I_3^- et I_3^-/I_2 rapportés à celui du système ferrocène/ferricinium ainsi que celle du coefficient d'activité de transfert de l'anion iodure. Les résultats sont représentés sur la figure 2.

Dès l'addition de diméthylsulfoxyde au carbonate de propylène, la variation des coefficients d'activité de transfert de l'anion triiodure et celle de la molécule d'iode sont importantes. Compte tenu des valeurs de la solubilité de l'iode dans le carbonate de propylène ([6]) d'une part et dans le diméthylsulfoxyde ([7]) d'autre part, une telle variation était prévisible pour l'espèce moléculaire. Bien que le diméthylsulfoxyde solvate plus fortement la molécule d'iode et l'anion triiodure que l'eau et le carbonate de propylène, l'importance du cosolvant, en particulier sur la solvatation de l'espèce anionique, est mise en évidence par la comparaison des résultats obtenus dans ces deux séries de mélanges ([7]). Les positions relatives des courbes $\log \Gamma_{I_2}$ et $\log \Gamma_{I_3^-}$ représentées en fonction de la teneur du milieu en diméthylsulfoxyde sont inversées. Par addition de carbonate de propylène au diméthylsulfoxyde on provoque une décroissance de la solvatation de l'anion triiodure alors que certains mélanges eau-diméthylsulfoxyde riches en solvant organique solvatent plus fortement cet anion complexe que le diméthylsulfoxyde pur.

La comparaison de l'évolution de la solvatation des espèces ioniques et moléculaires dans les mélanges carbonate de propylène-diméthylsulfoxyde et dans les mélanges eau-diméthylsulfoxyde met en évidence l'influence de la structure du milieu solvant sur l'enthalpie libre de transfert des solutés. Les travaux que nous venons d'effectuer dans les mélanges méthanol-diméthylsulfoxyde ([8]) confirment cette analyse.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

([1]) J. Courtot-Coupez et C. Madec, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 15.
([2]) C. Madec, *Thèse de 3e cycle*, Brest, 1970.
([3]) J. Courtot-Coupez et C. Madec, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1673.
([4]) B. W. Maxey et A. I. Popov, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4470.
([5]) M. Le Demezet, *Thèse*, Brest, nº A.O.3778, C. N. R. S., 1970.
([6]) M. L'Her, *Thèse*, Brest, nº A.O.7888, C. N. R. S., 1973.
([7]) J. Courtot-Coupez et C. Madec, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4626.
([8]) J. Courtot-Coupez et C. Madec, *J. electroanal. Chem.*, 1974 (sous presse).

Université de Bretagne occidentale,
Laboratoire de Chimie analytique,
6, *avenue Victor-Le-Gorgeu,*
29283 *Brest-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système rhodium-soufre : détermination des équilibres et étude des propriétés électriques des sulfures entre* 600 *et* 1 200°C. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Delmaire** et **Jean Rasneur**, transmise par M. Georges Champetier.

Nous avons déterminé les domaines de stabilité de $Rh_{17}S_{15}$, Rh_2S_3, du rhodium et d'une phase liquide sulfurée en fonction de la température et de la pression partielle de soufre.

Les sulfures $Rh_{17}S_{15}$ et Rh_2S_3 sont des composés stœchiométriques et possèdent une conduction très proche du type métallique. Le coefficient Seebeck de $Rh_{17}S_{15}$ est positif, celui de Rh_2S_3 est négatif.

Le système Rh-S a été principalement étudié jusqu'à présent par analyse radiocristallographique d'échantillons trempés préparés en tubes scellés et par mesure des tensions de vapeur de soufre de dissociation. Ainsi les phases Rh_9S_8, Rh_3S_4, Rh_2S_3 et

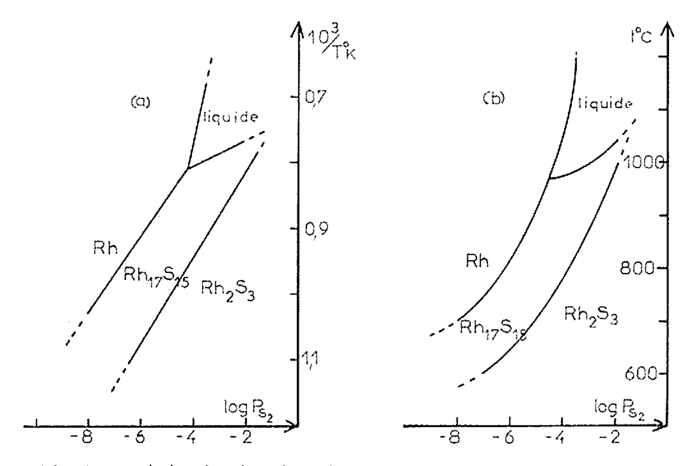


Fig. 1. — Limite des domaines de stabilité des sulfures de rhodium : (*a*) dans le plan log Ps_2, 1/T °K; (*b*) dans le plan log Ps_2, *t* °C.

Rh_2S_5 ont été mises en évidence en 1935 par Juza et coll. (1). Les études plus récentes de Geller (2) en 1962 et Hulliger (3) en 1967 n'ont pas confirmé l'existence de toutes ces phases. Ces deux auteurs ont montré que seuls les sulfures $Rh_{17}S_{15}$, Rh_2S_3 et RhS_3 existent à haute température et ont déterminé leur structure cristalline complète.

Nous avons étudié le système Rh-S par thermogravimétrie isotherme en fonction de la pression partielle de soufre (4) entre 600 et 1 200°C. Nos résultats (*fig.* 1) permettent la détermination des équilibres entre quatre phases : Rh_2S_3, $Rh_{17}S_{15}$, une phase liquide sulfurée de composition variable et le rhodium métal (la phase RhS_3 n'est pas accessible dans nos expériences car son domaine de stabilité correspond à ces températures à une pression de soufre trop élevée).

La phase Rh_2S_3 est rigoureusement stœchiométrique et cristallise dans le système orthorhombique avec $a = 8{,}462$ Å, $b = 5{,}985$ Å, $c = 6{,}138$ Å (3). Elle se réduit en une

phase moins riche en soufre de formule $Rh_{17}S_{15}$. L'équilibre entre Rh_2S_3 solide et $Rh_{17}S_{15}$ solide correspond à une pression de soufre variant avec la température suivant la relation

(1) $$\log P_{S_2} = -\frac{13\,400}{T} + 8,8 \quad (fig.\ 2a).$$

Le sulfure $Rh_{17}S_{15}$ a exactement la même composition chimique indépendante de la température et de la pression de soufre que celle trouvée par Geller [2] lors de la détermination de la structure cubique de ce composé ($a = 9,911$ Å).

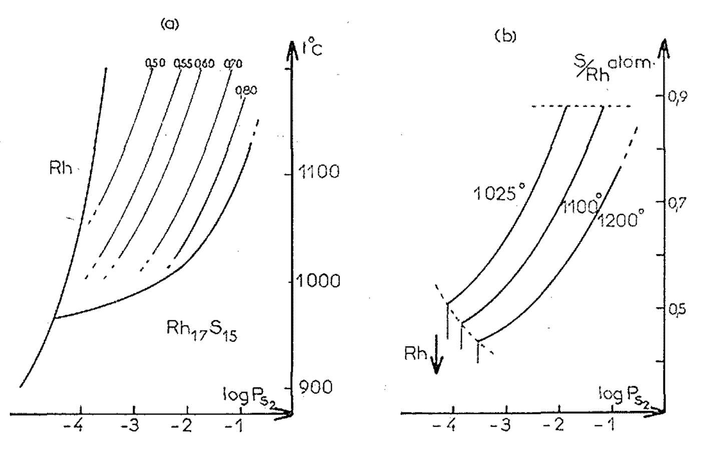


Fig. 2. — Domaine de stabilité de la phase liquide :
(*a*) Dans le plan log Ps_2, t °C. Courbes d'isocomposition définies par le rapport S/Rh;
(*b*) Variations isothermes de la composition chimique (S/Rh) en fonction de la pression de soufre.

Ce sulfure se réduit directement en rhodium métal solide pour les températures inférieures à 970°C ou en une phase liquide de composition variable en fonction de la pression de soufre d'équilibre au-dessus de 970°C. La correspondance entre la composition de ce liquide, la température et la pression de soufre est indiquée dans la figure 2.

Les équilibres de réduction de $Rh_{17}S_{15}$ correspondent à des pressions de soufre liées à la température par les relations

(2) $$\left\{\begin{array}{l} T^0 < 970^\circ C; \quad Rh_{17}S_{15} \rightleftarrows \text{Rh solide}; \\ \log P_{S_2} = -\dfrac{16\,700}{T} + 9,2; \end{array}\right.$$

(3) $$\left\{\begin{array}{l} T^0 > 970^\circ C; \quad Rh_{17}S_{15} \rightleftarrows \text{Phase liquide sulfurée}; \\ \log P_{S_2} = -\dfrac{65\,500}{T} + 48,5. \end{array}\right.$$

Cette phase liquide de composition variable (rapport S/Rh compris entre 0,46 et 0,88) se réduit à une température supérieure à 970°C en rhodium métal solide. L'équilibre

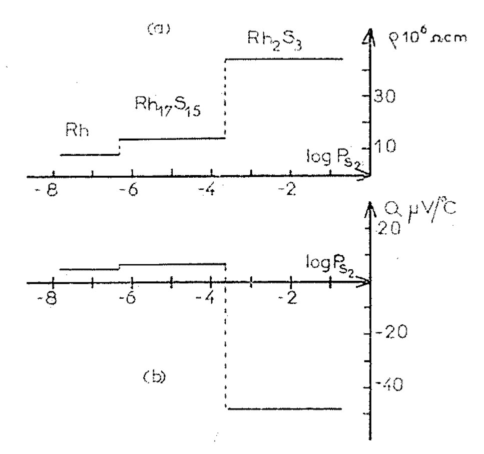


Fig. 3. — Variations isothermes à 800°C des propriétés électriques en fonction de la pression de soufre d'équilibre
(*a*) Variations de la résistivité, (*b*) Variations de l'effet Seebeck.

correspondant vérifie la relation

(4) Phase liquide sulfurée ⇄ Rh solide; $\log P_{S_2} = -\frac{6\,000}{T} + 0{,}5.$

Ces résultats nous permettent également de calculer l'enthalpie de formation et la variation d'entropie de la réaction de formation de $Rh_{17}S_{15}$ et de Rh_2S_3 à partir des éléments rhodium métal solide et soufre gazeux (valeur moyenne pour un intervalle de température entre 600 et 1 200°C) :

$$Rh_2S_3 : \Delta H_f^0 = -106\,\text{kcal.mole}^{-1}, \quad \Delta S_f^0 = -62{,}5\,\text{u.e.};$$
$$Rh_{17}S_{15} : \Delta H_f^0 = -580\,\text{kcal.mole}^{-1}, \quad \Delta S_f^0 = -320\,\text{u.e.}$$

L'étude des propriétés électriques (résistance et effet Seebeck) a été effectuée à haute température sur des pellicules polycristallines de sulfure obtenues à partir du métal, déposées sur support réfractaire entre deux contacts d'or. Lors d'un changement de phase, la résistivité isotherme ainsi que le coefficient Seebeck présentent une brusque discontinuité (*fig.* 3). Les limites des domaines de stabilité des composés $Rh_{17}S_{15}$ et Rh_2S_3 en fonction de la pression de soufre d'équilibre ont été retrouvées par cette étude. A l'intérieur du

TABLEAU

	ρ (Ω.cm à 800°C)	α (degré⁻¹)	Q (μV/°C à 800°C)
Rh métal	$7{,}7.10^{-6}$	–	–
Rh_2S_3	$44\ .10^{-6}$	-2.10^{-3}	—48,3
$Rh_{17}S_{15}$	$14\ .10^{-6}$	$+5.10^{-4}$	+ 6,3

domaine de stabilité d'une phase, la résistance électrique ainsi que le coefficient Seebeck sont constants à température donnée en fonction de la pression de soufre, résultats en accord avec la stœchiométrie de ces deux composés.

Leur résistivité mesurée à partir d'échantillons frittés est comparable à celle du rhodium métal.

Ces deux sulfures se différencient par le signe du coefficient de température α défini par $\rho = \rho_0 (1+\alpha t)$ et le signe de l'effet Seebeck (tableau).

(*) Séance du 7 janvier 1974.

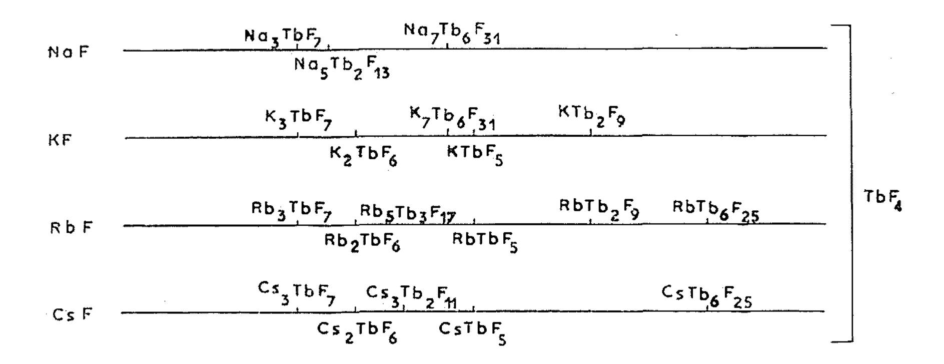
(1) R. Juza, D. Hulsmann, K. Meisel et W. Biltz, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 225, 1935, p. 369.
(2) S. Geller, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 1198.
(3) E. Parthe, D. Hohnke et F. Hulliger, *Acta Cryst.*, 23, 1967, p. 832.
(4) J. P. Delmaire et H. Le Brusq, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 141, 1972, p. 879.

Laboratoire des Matériaux semi-conducteurs,
U. E. R. des Sciences exactes
et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* $MF\text{-}TbF_4$ (M = Na, K, Rb, Cs). Note (*) de MM. **Daniel Avignant** et **Jean-Claude Cousseins**, transmise par M. Georges Champetier.

L'action du fluor sur des mélanges $MCl\text{-}Tb_4O_7$ nous a permis d'obtenir les composés suivants : M_3TbF_7 (M = Na, K, Rb, Cs), $M_5Tb_2F_{13}$ (M = Na), M_2TbF_6 (M = K, Rb, Cs), $M_5Tb_3F_{17}$ (M = Rb), $M_3Tb_2F_{11}$ (M = Cs), $M_7Tb_6F_{31}$ (M = Na, K), $MTbF_5$ (M = K,R b, Cs), MTb_2F_9 (M = K, Rb), et MTb_6F_{25} (M = Rb, Cs). Seuls les composés du type M_3TbF_7 et $MTbF_5$ avaient déjà été préparés.

Dans le cadre d'une étude systématique des systèmes mettant en jeu, un fluorure alcalin et un fluorure d'élément lanthanide au degré d'oxydation 4, nous avons réalisé l'étude des systèmes $MF\text{-}TbF_4$ (M = Na, K, Rb, Cs). Aucun travail d'ensemble n'a été réalisé



sur ces systèmes. R. Hoppe et K. M. Rödder [(1), (2)] en ont fait une étude partielle et ont obtenus les composés suivants : M_3TbF_7 (M = Na, K, Rb, Cs) et $MTbF_5$ (M = K, Rb, Cs).

L'étude systématique des systèmes $MF\text{-}TbF_4$ a été réalisée en fluorant des mélanges $MCl\text{-}Tb_4O_7$ de différentes concentrations. Nous avons utilisé le mode opératoire indiqué par A. Delaigue et J. C. Cousseins dans une publication précédente concernant les systèmes $MF\text{-}CeF_4$ (3). L'ensemble des résultats obtenus est résumé sur la figure 1.

M_3TbF_7. — Nous retrouvons les résultats obtenus par R. Hoppe et K. M. Rödder [(1), (2)]. Na_3TbF_7 est quadratique, type Na_3UF_7 (4), et K_3TbF_7, Rb_3TbF_7, Cs_3TbF_7 sont cubiques, type $(NH_4)_3ZrF_7$ (5).

$M_5Tb_2F_{13}$. — Ce type de composé n'est obtenu qu'avec le sodium. Nous n'avons relevé aucune isotypie pour ce composé; son spectre de diffraction X (tableau I) présente cependant des analogies avec celui de la forme α de $Na_5Zr_2F_{13}$ (6).

M_2TbF_6. — Les fluorures de ce type ont été préparés pour M = K, Rb, Cs. K_2TbF_6 et Rb_2TbF_6 cristallisent dans le système orthorhombique. Les règles d'extinction relevées sur leurs spectres de poudre sont compatibles avec le groupe d'espace *Cmcm* retenu pour K_2ZrF_6 (7). Le tableau II rassemble les résultats concernant ces composés.

TABLEAU I

$Na_5Tb_2F_{13}$		Cs_2TbF_6		$Rb_5Tb_3F_{17}$	
d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
5,52	7	6,10	7	5,80	43
5,21	60	4,86	3	3,43	71
4,79	22	4,41	4	3,35	100
4,09	12	4,00	7	3,27	51
3,76	36	3,56	42	3,11	37
3,52	13	3,48	86	2,897	6
3,19	15	3,35	100	2,852	8
3,12	100	3,09	21	2,817	6
2,709	14	2,871	6	2,482	6
2,620	12	2,657	6	2,448	9
2,354	9	2,627	18	2,340	19
2,229	15	2,430	21	2,307	7
2,112	9	2,398	18	2,275	8
2,062	12	2,334	4	2,236	14
2,020	9	2,182	4	2,181	11
1,988	7	2,038	16	2,152	18
1,954	5	2,000	32	2,063	4
1,910	57	1,993	30	2,037	6
1,834	6	1,979	21	2,009	13
1,796	7	1,777	3	1,982	34
1,664	5				

Cs_2TbF_6 n'a pu être indexé. Son spectre de diffraction X est donné dans le tableau I.

$M_5Tb_3F_{17}$. — Ce type de composé n'a été obtenu qu'avec le rubidium. Son diffractogramme X est donné dans le tableau I.

$M_3Tb_2F_{11}$. — Ce type de composé est obtenu pour M = Cs. Le spectre de rayons X de $Cs_3Tb_2F_{11}$ peut s'interpréter dans le système hexagonal avec comme paramètres :

$$a = 7{,}03 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \qquad c = 3{,}99_5 \pm 0{,}003 \text{ Å}.$$

La densité expérimentale 8,92 implique une unité formulaire par maille ($d_{th} = 8{,}98$).

$M_7Tb_6F_{31}$. — $Na_7Tb_6F_{31}$ et $K_7Tb_6F_{31}$ ont pu être préparés. Le second se décompose dans l'état solide. Ils cristallisent dans le système rhomboédrique et sont du type $Na_7Zr_6F_{31}$ ([8]). Les paramètres de la maille hexagonale ainsi que les densités sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU II

	a	b	c	d_{exp}	d_{th}	Z
K_2TbF_6....	6,62 ± 0,01 Å	11,48 ± 0,02 Å	$7{,}45_5$ ± 0,005 Å	4,22	4,29	4
Rb_2TbF_6...	6,88 ± 0,01 Å	11,88 ± 0,02 Å	7,18 ± 0,01 Å	4,99	5,02	4

TABLEAU III

	a	c	d_{exp}	t_{th}	Z
$Na_7Tb_6F_{31}$....	14,28 ± 0,01 Å	9,62 ± 0,01 Å	4,96	4,99	3
$K_7Tb_6F_{31}$.....	14,59 ± 0,01 Å	10,18 ± 0,02 Å	4,78	4,82	3

L'existence de ce type de composés est liée au rapport R des rayons ioniques M^+/M^{4+}. D'après R. E. Thoma (9), ces phases peuvent se manifester pour $0{,}99 \leq R \leq 1{,}64$. Pour $K_7Tb_6F_{31}$, la valeur de R, 1,68, est légèrement supérieure à la valeur limite supérieure indiquée par cet auteur.

$MTbF_5$. — Nous avons retrouvé les fluorures $KTbF_5$, $RbTbF_5$ et $CsTbF_5$ mis en évidence par R. Hoppe et K. M. Rödder [(1), (2)].

MTb_2F_9. — Ce type de composés a été obtenu avec le potassium et le rubidium. Leurs spectres de diffraction X sont indiqués dans le tableau IV.

MTb_6F_{25}. — Nous avons obtenu deux fluorures correspondant à cette composition : $RbTb_6F_{25}$ et $CsTb_6F_{25}$. Ils cristallisent dans le système rhomboédrique. Les règles d'extinction relevées sur leurs spectres de poudre sont compatibles avec le groupe d'espace $R\,\bar{3}\,m$ retenu pour α KTb_6F_{25} (10). Les paramètres de la maille hexagonale correspondante sont :

TABLEAU IV

	a	*c*	d_{exp}	d_{th}	Z
$RbTb_6F_{25}$....	7,90 ± 0,01 Å	23,35 ± 0,01 Å	5,93	$5{,}97_5$	3
$CsTb_6F_{25}$.....	7,96 ± 0,01 Å	23,34 ± 0,01 Å	5,99	6,02	3

Les composés $M^IMe_6^{IV}F_{25}$ n'avaient été obtenus qu'avec des éléments tétravalents de grosse taille (Me^{IV} = Th, U, Np, Ce). Ceci est vraisemblablement dû à la coordinence élevée qu'a le cation tétravalent dans ce type de structure. Nos essais pour obtenir ce

TABLEAU V

KTb_2F_9		$RbTb_2F_9$	
d (Å)	I/I_0	*d* (Å)	I/I_0
7,78	6	5,29	8
6,50	5	4,04	37
5,33	10	3,91	8
5,09	31	3,65	72
3,96	100	3,51	78
3,59	73	3,40	37
3,49	3	3,36	100
3,42	71	3,30	16
3,32	87	2,832	17
3,03	7	2,784	10
2,803	11	2,644	17
2,725	9	2,518	7
2,615	29	2,237	21
2,481	10	2,227	12
2,223	19	2,188	11
2,179	10	2,102	25
2,073	12	2,065	19
2,060	22	2,020	58
2,043	22	1,985	16
2,008	66	1,936	51

type de composés avec le zirconium ayant été négatifs, il semblerait donc que le terbium soit l'élément tétravalent de plus petite taille qui puisse conduire à ce type de structures.

Nous poursuivons actuellement ce travail d'ensemble par l'étude des systèmes MF-PrF_4 sous pression de fluor.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

(1) R. Hoppe, Personal Communication, 1967; K. Rödder, Thesis, Westfälischen, Wilhelms-Universität, Münster, 1963.
(2) R. Hoppe et K. M. Rödder, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 312, 1961, p. 277.
(3) A. Delaigue et J. C. Cousseins, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 789.
(4) W. H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, 2147.
(5) H. J. Hurst et J. C. Taylor, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 3136.
(6) Thoma, Insley, Friedmann et Hebert, *J. Chem. Eng. Data*, 10, n° 3, 1965, p. 219-230.
(7) H. Bode et G. Teufer, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 929.
(8) J. H. Burns, R. D. Ellison et H. A. Lévy, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 230.
(9) R. E. Thoma, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 2.
(10) G. Brunton, *Acta Cryst.*, B, 28, 1972, p. 144.

Laboratoire de Chimie minérale III,
U E. R. Sciences Exactes et Naturelles,
24, *avenue des Landais,*
B. P. n° 45,
63170 *Aubière.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le monosiliciure de calcium et quelques-unes de ses réactions.* Note (*) de MM. **André Gourves** et **Jean Lang**, transmise par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié la stabilité thermique du monosiliciure de calcium et quelques-unes des réactions qu'il donne avec l'oxygène et l'azote. Dans ce dernier cas, les résultats dépendent de la température et du mode opératoire. En dessous de 900°C, il se forme le nitrure Ca_4SiN_4 avec libération de silicium tandis qu'entre 900 et 1 200°C il est possible d'obtenir directement le nitrure $CaSiN_2$ pur. Ces réactions expliquent les divergences observées dans les travaux antérieurs.

On connait assez bien le siliciure de calcium CaSi à la suite de divers travaux [(1) à (5)]. Sa structure a été établie par Hellner (6), elle est du type CrB avec des enchaînements d'atomes de silicium.

L'action de l'azote sur les siliciures de calcium a été étudiée en vue d'obtenir l'équivalent silicié du cyanamide calcique (7). Franck et Louis (3) ont obtenu $CaSiN_2$ mais l'identification radiocristallographique en est peu sure. La description de $Ca_5Si_2N_6$, Ca_4SiN_4 et $CaSiN_2$ préparés par combinaison des nitrures simples (8), nous a incités à reprendre l'étude de CaSi et notamment de sa réaction avec l'azote dont les résultats varient selon les auteurs [(1), (3), (7), (9)].

Le monosiliciure de calcium préparé par combinaison directe des deux corps simples donne les résultats d'analyse suivants : CaSi, calculé %, Ca 58,80; Si 41,20; trouvé %, Ca 57,95; Si 39,70. Une seule forme cristalline a été observée, caractérisée par le diagramme de poudre du tableau. Nous avons pu indexer toutes les raies en utilisant les paramètres orthorhombiques de Hellner ($a = 3{,}91$, $b = 4{,}59$, $c = 10{,}795$) et compléter ainsi les données publiées antérieurement (9). La densité mesurée 2,32 g/cm^3 s'accorde avec la valeur 2,33 calculée pour $Z = 4$.

STABILITÉ THERMIQUE. — Elle a été étudiée pour des pyrolyses isothermes d'une durée de 2 ou 3 jours selon les cas. Sous un vide de 10^{-3} Torr, on observe un départ de calcium dès 760° et la dégradation s'accélère quand croît la température. Elle fournit du disiliciure $CaSi_2$ qu'on peut obtenir pur en opérant entre 880 et 1 100°C. Cette réaction

$$2\,CaSi \rightarrow CaSi_2 + Ca$$

très sensible à la présence de traces d'oxygène nous a obligés à travailler dans un tube laboratoire protégé par une gaine emplie d'argon U. On évite ainsi d'avoir dans le mélange final, l'oxynitrure de calcium et silicium décrit par Marchand (5).

Nous avons effectué aussi dans les mêmes conditions, des pyrolyses sous des pressions variables d'argon. La réaction de dégradation ci-dessus est ralentie et n'intervient plus qu'aux environs de 1 100°C pour des pressions comprises entre 50 et 760 Torr.

Nous n'avons pas obtenu de siliciure de calcium nouveau, en particulier aucune phase de type clathrate n'a été détectée. Cette différence entre CaSi et le siliciure de sodium par exemple, malgré l'analogie des dimensions des cations, s'explique par des raisons d'ordre structural. A la place des groupements isolés d'atomes de silicium permettant une certaine mobilité des atomes métalliques dans le siliciure alcalin, on trouve dans CaSi des chaînes de silicium entre lesquelles se trouvent les atomes de calcium. Par départ de métal et

accolement de ces chaînes, on obtient la structure de $CaSi_2$ formée de feuillets suffisamment stables pour qu'on puisse les isoler par action de réactifs appropriés [(10) à (12)].

ACTION DE L'OXYGÈNE. — Elle a été étudiée par thermoanalyse (vitesse d'échauffement : 150°/h; échantillon : 1 mmole). Dans ces conditions, l'évolution de CaSi a lieu entre 400 et 1 000°C selon la réaction globale

(1) $$4\,CaSi + 3\,O_2 \rightarrow \alpha'\text{-}Ca_2SiO_4 + 2\,CaO + 3\,Si$$

qui s'effectue en deux stades. Ces résultats concordent avec ceux de Bichara (4). Il est possible d'isoler la première étape et d'obtenir, par réaction isotherme vers 550-600°C, un mélange de siliciure et d'oxyde de calcium.

(2) $$2\,CaSi + 1/2\,O_2 \rightarrow CaSi_2 + CaO.$$

Il ne semble pas que la réaction entre CaSi et le silicium joue dans ces conditions le rôle important qu'on lui a attribué (4) pour la production du disiliciure.

Le mélange de disiliciure et d'oxyde de calcium réagit avec O_2 vers 700°C en formant du silicium et $\gamma\text{-}Ca_2SiO_4$ qui se transforme ensuite en $\alpha'\text{-}Ca_2SiO_4$ détecté à 1 000°C.

ACTION DE L'AZOTE. — Elle a été étudiée en système clos et l'absorption du gaz suivie grâce à un manomètre à mercure. La pression initiale de l'azote est pratiquement sans influence mais les conditions thermiques de la réaction ont une importance fondamentale.

Si l'on pratique un chauffage même rapide de l'échantillon, par exemple 600°/h, avant de le maintenir à une température constante jusqu'à cessation de l'absorption, on observe une augmentation de masse du siliciure qui débute vers 700°C et reste encore lente à 900°C. A cette dernière température l'absorption est achevée en 5 jours pour un échantillon de 100 mg. On recueille un produit brunâtre, légèrement fritté dont la variation de masse est sensiblement la moitié de celle qu'on attend pour la formation de $CaSiN_2$. Il s'agit d'un mélange $Si + Ca_4SiN_4$ provenant de la réaction

(3) $$4\,CaSi + 2\,N_2 \xrightarrow{900^{\circ}C} Ca_4SiN_4 + 3\,Si.$$

Si les expériences sont pratiquées de façon analogue à des températures comprises entre 900 et 1 200°C, on obtient des mélanges dont la complexité résulte de l'évolution, en présence d'azote, du siliciure non encore transformé et de la dégradation de produits comme Ca_4SiN_4 par exemple.

Pour simplifier le problème, nous avons choisi de ne faire réagir l'azote qu'après avoir porté l'échantillon à haute température. Celui-ci est chauffé vers 1 080°C sous argon U qui est alors rapidement remplacé par de l'azote, la température étant ensuite maintenue constante ou portée à une valeur légèrement supérieure. L'absorption du gaz est plus rapide et s'achève en 24 h à 1 150°C. Le taux d'azote dans le solide obtenu, 28,54 % s'accorde avec celui qu'on calcule pour $CaSiN_2$: 29,16 %. L'analyse radiocristallographique confirme ce résultat. Il s'agit du « silicicyanamide calcique » de Franck et Louis c'est-à-dire du nitrure double de calcium et silicium qu'on obtient selon

(4) $$CaSi + N_2 \rightarrow CaSiN_2.$$

TABLEAU

d_{obs} (Å)	I/I_0	h k l	d_{calc} (Å)
5,41	7	0 0 2	5,39
3,164	13	1 0 2	3,162
2,862	100	1 1 1	2,867
2,824	52	0 1 3	2,827
2,693	21	0 0 4	2,693
2,286	87	{ 0 2 0	2,293
		{ 1 1 3	2,291
2,214	23	1 0 4	2,220
1,950	27	{ 2 0 0	1,954
		{ 0 1 5	1,950
1,851	10	2 0 2	1,837
1,740	15	{ 0 2 4	1,747
		{ 1 1 5	1,745
1,629	12	1 0 6	1,632
1,604	19	1 2 4	1,596
1,589	17	2 0 4	1,582
1,482	17	2 2 0	1,487
1,455	16	0 1 7	1,459
1,403	9	0 3 3	1,407
1,325	10	{ 1 2 6	1,330
		{ 1 3 3	1,324
1,318	9	2 0 6	1,322
1,298	8	2 2 4	1,302
1,271	4	{ 1 0 8	1,273
		{ 3 0 2	1,266
1,240	7	3 1 1	1,245

L'intervention des deux mécanismes selon la température de la réaction, explique les divergences des observations antérieures. En dessous de 900°C, la fixation d'azote libère Si et donne Ca_4SiN_4 mais le phénomène est lent. Il est resté inaperçu, la durée des expériences antérieures étant trop courte. Lorsque la température s'élève au-dessus de 900°C, Ca_4SiN_4 se décompose sans pouvoir se transformer en $CaSiN_2$ selon (5) :

$$(5) Ca_4SiN_4 + Si_3N_4 \rightarrow 4\,CaSiN_2$$

car le nitrure de silicium ne peut, à ces températures, se former aux dépends du silicium libre. Ce dernier peut cependant réagir mais lentement, avec CaSi et donner $CaSi_2$ sur lequel l'action de l'azote est complexe ([7]).

Ceci explique que le silicium libéré par la réaction (3) ait été retrouvé par tous les auteurs qui attribuaient sa présence à une dégradation du siliciure et que Ca_4SiN_4 resté insoupçonné, ait surtout compliqué l'interprétation des analyses antérieures.

La formation de $CaSiN_2$ à partir de CaSi est donc aisée à condition de ne faire agir l'azote qu'à une température suffisamment élevée.

Le troisième nitrure double de calcium et silicium ([8]) obtenu par action mutuelle des deux nitrures binaires n'a pas été détecté ici.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

([1]) A. KOLB et R. FORMHALS. *Z, anorg. allgem. Chem.*, 64, 1910, p. 342.
([2]) L. WÖHLER et MÜLLER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 120, 1921, p. 49.

([3]) H. Franck et V. Louis, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 242, 1939, p. 128.
([4]) M. Bichara, *Thèse*, Paris, 1956.
([5]) R. Marchand, *Rev. Chim. minér.*, 7, 1970, p. 87.
([6]) E. Hellner, *Z. anorg. allgem.* 261, 1950, p. 226.
([7]) L. Wöhler et O. Bock, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 134, 1924, p. 221.
([8]) Y. Laurent, *Rev. Chim. minér.*, 5, 1968, p. 1019.
([9]) J. Lang, *Ann. Chim.*, (13)-1, 1957, p. 745.
([10]) H. Kautsky et L. Haase, *Chem. Ber.*, 86, 1953, p. 1226.
([11]) E. Bonitz, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 220.
([12]) J. Lang, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 819.

Laboratoire de Chimie minérale C,
Université de Rennes I,
U. E. R. « S. P. M. »,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Pontage des énones conjuguées par les dihalogénocarbènes en milieu aqueux.* Note (*) de M. **Roger Barlet**, transmise par M. Georges Champetier.

Depuis la voie ouverte par Doering ([1]), les réactions de pontage des doubles liaisons au moyen des dihalogénocarbènes ont été largement mises en œuvre ces vingt dernières années et ont fait l'objet de nombreuses mises au point ([2]). La réactivité électrophile des dihalogénocarbènes a été nettement mise en évidence et les hydrocarbures non saturés subissent aisément la réaction de pontage qu'il s'agisse d'oléfines, d'allènes, d'énynes ou même d'alcynes.

Par contre les oléfines α-fonctionnelles sont relativement peu réactives particulièrement lorsque le groupement fonctionnel est électroattracteur et diminue ainsi la réactivité nucléophile de la double liaison. Il faut attendre la découverte de nouveaux générateurs de carbènes, les composés trihalogénomercuriques largement étudiés par Seyferth et coll. ([3]) pour obtenir le pontage de nombre de ces composés en particulier esters, acides et nitriles α-éthyléniques ([4]) tandis que les alcools α-éthyléniques se pontent facilement aussi bien avec les organomercuriques qu'avec la méthode de Doering ([5]).

Pour leur compte les cétones α-éthyléniques se révèlent de très mauvais accepteurs de carbènes : le difluorocarbène ponte quelques énones en série stéroïde ([6]), le dichlorocarbène formé à partir du trichloracétate de sodium ponte avec un très faible rendement (2 %) l'acétyl-1 cyclohexène ([7]). L'oxyde de mésityle est la seule cétone α-éthylénique pontée avec un bon rendement (83 %) à l'aide des carbènes de Seyferth mais le produit est annoncé comme instable ([4]).

En fait, toutes ces méthodes de pontage des composés fonctionnels sont longues, délicates et, dans le cas des carbènes de Seyferth, toxiques. Par contre une méthode nouvelle de formation des dialogénocarbènes particulièrement rapide et efficace est la méthode de Makosza et coll. ([8]) qui, d'abord appliquée au dichlorocarbène, a été étendue ensuite au dibromocarbène [([9]), ([10])]. La simple action de la soude aqueuse à 50 % sur un haloforme fournit le carbène correspondant grâce à l'action catalytique du TEBA (chlorure de triéthyl-benzyl-ammonium). Les premiers résultats sur des composés éthyléniques α-fonctionnels sont très encourageants et indiquent une bonne réactivité des carbènes formés : ainsi ont été pontés des éthers ([8]), l'acrylonitrile et l'ester butylique de l'acide acrylique ([11]) tandis que les oléfines peu réactives réagissent facilement ([12]).

Désireux d'obtenir des cétones α-cyclopropaniques gem-dihalogénées sur le cycle, comme intermédiaires de synthèse, nous avons soumis les cétones méthylées α-éthyléniques diversement alkylées [formule : O=C(CH₃)–C(α)=C(β)(β′)] à l'addition carbénique dans les conditions de Makosza. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après.

— à partir des cétones alkylées en α, αβ et αββ′ nous avons obtenu une réaction de pontage très générale souvent très rapide fournissant avec des rendements allant de 25 à 90 % les cétones pontées attendues;

TABLEAU DE RÉSULTATS

Cétones de départ* ou dioxolannes	Substit. en	Produits de pontage avec $CHCl_3$				Produits de pontage avec $CHBr_3$			
		nature**	Rdt	Teb/mmHg	n_D^{20}	nature**	Rdt	Teb/mmHg	n_D^{20}
Me, O=	α	Me, Cl, Ac, CH_2Cl **1**	50%	66/5	1,4655	Me, Br, Ac, Br **1′**	85%	75/2	1,5202
Pr, O=	α	Pr, Cl, Ac, Cl **2**	25%	66/1	1,4695	Pr, Br, Ac, Br **2′**	50%	80/0,8	1,5175
iPr, O=	α	iPr, Cl, Ac, Cl **3**	35%	62/1	1,4718	iPr, Br, Ac, Br **3′**	90%	79/1	1,5192
tBu, O=	α	tBu, Cl, Ac, Cl **4**	35%	75/2	1,4850				
Me, Me, O=	αβ	Me, Me, Ac, Cl, Cl **5**	35%	58/2	1,4750	Me, Me, Ac, Br, Br **5′**	70%	78/1	1,5255
Me, Et, O=	αβ	Me, Et, Ac, Cl, Cl **6**	50%	64/2	1,4749	Me, Et, Ac, Br, Br **6′**	60%	82/0,4	1,5154
Me, iPr, O=	αβ	Me, iPr, Ac, Cl, Cl **7**	50%	65/1	1,4658	Me, iPr, Ac, Br, Br **7′**	30%	93/2	1,5082
Me, Me, Me, O=	αββ′	Me, Me, Ac, Me, Cl, Cl **8**	50%	85/8	1,4785	Me, Me, Ac, Me, Br, Br **8′**	25%	88/2	1,519
Me, dioxolanne	β	Me, dioxolanne, Cl, Cl **9**	25%	74/2	1,4738	Me, dioxolanne, Br, Br **9′**	30%	84/0,3	1,5165
		↓H^+ Me, Ac, Cl, Cl **10**		63/4	1,4722	↓H^+ Me, Ac, Br, Br **10′**		76/2	1,5232
Me, Me, dioxolanne	ββ′	Me, Me, dioxolanne, Cl, Cl **11**	70%	66/0,2	1,4771	Me, Me, dioxolanne, Br, Br **11′**	60%	88/0,3	1,504
		↓H^+ Me, Ac, Me, Cl, Cl **12**		87/11	1,4774	↓H^+ Me, Ac, Me, Br, Br **12′**		83/2	1,5186

(*) La stéréochimie et la conformation de l'acétyle sont précisées selon ([13]).

(**) La conformation de l'acétyle dans les produits dihalogénés est en cours d'étude et fera l'objet d'une publication ultérieure.

— les cétones alkylées en β et ββ′ ne conduisent pas aux composés d'addition carbénique. Les cétones pontées correspondantes sont alors obtenues de façon indirecte par pontage, dans les mêmes conditions, des dioxolannes correspondants et par traitement acide des dioxolannes cyclopropaniques. La présence d'un substituant alkylé en α est donc nécessaire à l'isolement des dérivés de pontage. En fait lorsqu'un hydrogène est en α, la réaction semble bien se développer normalement, en particulier par une exothermicité

initiale, mais on obtient finalement des produits de condensation visqueux plus ou moins noirâtres. La réaction de pontage intervient probablement mais les cétones cyclopropaniques obtenues sont alors rapidement enolisées par le milieu fortement basique et donnent divers produits de condensation entre le pôle négatif de l'enolate et le centre électrophile du carbonyle.

Nous avons vérifié cette hypothèse en soumettant les cétones (10) et (12), obtenues à partir des dioxolannes, aux conditions du pontage. On obtient bien un échauffement caractéristique et une évolution vers les produits de condensation. Par contre il ne se produit rien en l'absence d'haloforme.

— Le mode opératoire type utilisé est le suivant : on agite vivement à froid, 0,1 mole d'énone, 20 ml de soude aqueuse à 50 %, 0,125 mole d'haloforme lavé plusieurs fois à l'eau pour éliminer toute trace d'alcool et 0,2 g de TEBA. La réaction dure de 2 h pour la formation de (3') et (6'), à 23 h pour la formation de (5) et (7'). Dans ce dernier cas, il est nécessaire de chauffer le mélange à 40° car la double liaison est trop encombrée. Il est remarquable de constater que la réaction est plus rapide et plus complète avec $CHBr_3$ sans nécessité d'utilisation d'un excès d'haloforme contrairement aux premiers essais effectués sur les oléfines ([10]).

La réaction est très propre et ne fournit des produits secondaires que lors de la formation de (2) et (4) c'est-à-dire, lorsque l'encombrement stérique croît autour de la double liaison et seulement avec les dichlorocarbènes moins réactifs. L'anion trichlorométhyle se fixe alors sur le pôle le moins encombré de la double liaison qui se trouve être également le pôle électrophile. Ce résultat est conforme à un résultat récent de Makosza ([11]).

— Tous les produits obtenus, à l'exclusion de (1) (obtenu par ouverture disrotatoire de la cétone cyclopropanique dihalogénée) (8) et (9), sont des produits nouveaux. Les données analytiques et spectrographiques sont conformes à la structure annoncée. L'étude de la conformation de l'acétyle à l'état pur et en solution, ainsi que l'étude du pontage des dioxolannes α-éthyléniques se poursuivent actuellement.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

([1]) W. von F. Doering et A. K. Hoffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6192.

([2]) W. E. Parham et E. E. Schweizer, *Organic Reactions*, 13, J. Wiley, 1963; W. E. Kirmse, *Carbène Chemistry*, Academic Press, 1964.

([3]) D. Seyferth, J. M. Burlitch et J. K. Heeren, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1491; D. Seyferth, R. J. Minasz, A. J. H. Treiber, J. M. Burlitch et S. R. Dowd, *Ibid.*, 28, 1963, p. 1163.

(4) D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minasz, J. Yick-Pui-Mui, H. D. Simmons Jr, A. J. H. Treiber et S. R. Dowd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4259.

(5) M. Bertrand, M. Santelli et R. Maurin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 998 ; R. Maurin et M. Bertrand, *Ibid.*, 1972, p. 2349.

(6) C. Beard, N. H. Dyson et S. H. Fried, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3281.

(7) O. M. Nefedov et R. N. Safran, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Otdel. Khim. Nauk.*, 1965, p. 538.

(8) M. Makosza et M. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 4659.

(9) M. Makosza et M. Fedorynski, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, Ser. Sc. Chim., 19, 1971, p. 105 [*C. A.*, 75, 1971, 19745 *s*].

(10) L. Skattebol, G. Aziz, Abskharoun et T. Greibrokk, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 1367.

(11) M. Makosza et I. Gajos, *Bull. Acad. Pol. Sci. Sc. Chim.*, 20, 1972, p. 33. [*C. A.* 76, 1972, 153179 *j*].

(12) E. V. Dehmlow et J. Schonefeld, *Annalen.*, 42, 1971, p. 744; E. V. Dehmlow, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 175.

(13) R. Barlet, M. Montagne et P. Arnaud, *Spectrochim. Acta.*, 25 A, 1969, p. 1081.

Laboratoire de Chimie organique,
U. S. M. G.,
B. P. n° 53,
Centre de Tri,
38041 *Grenoble-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de l'argopsine, nouvelle chloro-depsidone du Lichen* Argopsis megalospora. Note (*) de MM. **Bernard Bodo** et **Darius Molho**, présentée par M. Roger Heim.

Une nouvelle chloro-depsidone, l'argopsine, a été isolée à partir du Lichen *Argopsis megalospora*, genre monospécifique des Stéréocaulacées. Sa structure (I) est démontrée par une étude spectrale et des réactions d'hydrogénation. Un des produits de réduction s'est révélé identique à la vicanicine.

Le Lichen *Argopsis megalospora* Th. Fr., seule espèce connue du genre, renferme une nouvelle chloro-depsidone (0,8 %) répondant à la structure (I) et que nous appelons argopsine. Il contient, en outre, l'atranorine (II) (R = H) et d'autres substances en cours d'étude.

(I) (II)

L'argopsine et l'atranorine, présentant des solubilités équivalentes et étant peu différenciées par chromatographie, la méthode de séparation a consisté à chauffer le mélange à reflux dans l'acide acétique pendant quelques minutes. Ceci provoque une coupure de (II) (R = H) au niveau de la liaison depside conduisant à des produits de solubilité différente et seul (I) cristallise (aiguilles incolores, F 220-221°C).

L'argopsine donne un test de Beilstein et une réaction au perchlorure de fer positifs et a pour formule brute : $C_{18}H_{14}Cl_2O_6$. Ultraviolet (EtOH) : $\lambda_{max} = 312$ nm ($\log \varepsilon = 3,38$). Le spectre infrarouge (KBr) montre la présence d'hydroxyle : $\nu = 3\,430$ cm^{-1} et de carbonyles : $\nu = 1\,735$ cm^{-1} (liaison depsidone), $\nu = 1\,650$ cm^{-1} (C=O chélaté). Le spectre de RMN ($CDCl_3$, TMS) indique la présence de trois méthyles aromatiques : $\delta . 10^{-6}$ = 2,33 (*s*, 3 H), 2,45 (*s*, 3 H), 2,57 (*s*, 3 H); d'un méthoxyle 3,79 (*s*, 3 H) et d'un aldéhyde 10,77 (*s*, 1 H).

Avec l'anhydride acétique en présence de H_2SO_4, (I) conduit à un triacétate, F 225-226°C, $C_{24}H_{22}Cl_2O_{10}$; infrarouge (KBr) : ν_{CO} = 1 775, 1 755 et 1 745 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$, TMS) : $\delta . 10^{-6}$ = 2,12 (*s*, 6 H), 2,32 (*s*, 3 H), 2,41 (*s*, 6 H), 2,55 (*s*, 3 H) : 6 CH_3, 3,80 (*s*, 3 H, OCH_3), 8,38 $\left(s, 1\text{ H}, -CH\begin{matrix}OAc\\OAc\end{matrix}\right)$. Sur les trois acétates de cette molécule, deux sont utilisés pour former l'acylal. L'argopsine n'a donc qu'un seul hydroxyle libre.

Le spectre de masse de (I) donne un ion moléculaire à 396, 398 et 400 (intensité relative : 9, 6 et 1), en accord avec la présence de deux atomes de chlore. On observe une perte

de CH_3 (M^+-15), de CO (M^+-28) et de Cl (M^+-35). Mais la fragmentation significative, comme pour les depsidones, est la suivante :

m/e 213-215 *m/e* 184-186 *m/e* 156-158

Elle est identique à celle observée par Huneck et Djerassi [1] pour la chloro-atranorine (II) (R = Cl).

Ces résultats et le fait que cette substance pourrait-dériver du β-orcinol permettent d'envisager la répartition des huit substituants sur le squelette depsidone (III), comme l'indique la formule (I) : il y a un chlore sur chacun des noyaux A et B, l'hydroxyle est en α de l'aldéhyde et sur le noyau A.

(III) (IV)

L'hydrogénation catalytique de (I) permet la réduction du $-CHO$ en $-CH_3$ et l'élimination des chlores par hydrogénolyse, mais provoque l'ouverture de la liaison ester pour former (IV), F 246-247°C; infrarouge (KBr) : $\nu_{CO} = 1\,690\ cm^{-1}$; RMN ($CDCl_3$+DMSO, TMS) : $\delta . 10^{-6} = 2{,}17$ (*s*, 3 H), 2,32 (*s*, 3 H), 2,38 (*s*, 3 H), 2,44 (*s*, 3 H) : 4 CH_3, 3,80 (*s*, 3 H) : OCH_3, 6,51 (*s*, 1 H) et 6,65 (*s*, 1 H) : 2 H arom. Le spectre de masse ne montre pas l'ion moléculaire, mais l'ion *m/e* 314 (M^+-H_2O).

La réduction selon Clemmensen de (I) permet de ne transformer que la fonction aldéhyde et d'aboutir à (V), F 237-239°C, $C_{18}H_{16}Cl_2O_5$; infrarouge (KBr) : $\nu_{OH} = 3\,350\ cm^{-1}$, $\nu_{CO} = 1\,715\ cm^{-1}$; RMN ($CDCl_3$, TMS) : $\delta . 10^{-6} = 2{,}33$ (*s*, 3 H), 2,45 (*s*, 3 H), 2,51 (*s*, 6 H) : 4 CH_3, 3,80 (*s*, 3 H) : OCH_3, 6,30 (*s*, 1 H) : OH. En spectrométrie de masse, on observe l'ion moléculaire à *m/e* 382 (et satellites), la perte d'un chlore et la fragmentation suivante :

m/e 199-201 *m/e* 170-172 *m/e* 156-158 (calc. : 156,034; tr. : 156,037)

Cette structure (V) est celle de la vicanicine, métabolite du Lichen *Teloschistes flavicans*, dont la formule a été établie de façon définitive, après une controverse, par les rayons X [[2] à [5]]. Notre produit (V) s'est révélé identique (spectres, point de fusion

mélangé) à un échantillon du produit naturel (Dyer), ce qui confirme la structure avancée pour l'argopsine.

(V)

(VI)

Par ailleurs, la réduction selon Clemmensen de (I) conduit à la formation d'un produit secondaire (VI), par doublement, F 323-325°C; infrarouge (KBr) : $\nu_{OH} = 3\,480\ cm^{-1}$, $\nu_{CO} = 1\,715\ cm^{-1}$. Le spectre de masse montre l'ion moléculaire à 762, 764, 766, 768 et 770 (intensité relative : 81, 108, 54, 12 et 1), correspondant à la formule brute : $C_{36}H_{30}Cl_4O_{10}$. La principale fragmentation est la coupure en deux ions symétriques (*m/e* 381, 383 et 385). Ce doublement ne peut se réaliser qu'au niveau où se trouvait le groupement aldéhydique.

Cinq chloro-depsidones [(4), (5)] avaient déjà été isolées de diverses familles de Lichens : caloploïcine, vicanicine, gangaleoidine, diploïdine et pannarine, mais l'argopsine est la première isolée de la famille des Stéréocaulacées.

M. G. Polian et le Territoire des Terres Australes et Antarctiques Françaises ont récolté *Argopsis megaospora*, le Docteur C. F. Culberson nous a fourni un échantillon de la vicanicine de Dyer.

Les spectres de masse ont été réalisés par M. J. Rivière et ceux de RMN par M. D. Davoust.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

(1) S. Huneck, C. Djerassi, D. Becher, M. Barber, M. von Ardenne, K. Steinfelder et R. Tummler, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 2707.

(2) S. Neelakantan, T. R. Seshadri et S. S. Subramanian, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 579.

(3) J. R. Dyer, A. C. Baillie, W. M. Balthis et J. A. Bertrand, *Abstracts of Papers* presented at the Soustheastern Regional Meeting of the American chemical Society, Atlanta, Georgia, novembre 1967, 1-3.

(4) I. Yosioka, K. Hino, M. Fujio et I. Kitagawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 19, 1971, p. 1073.

(5) C. F. Culberson, *Chemical and Botanical Guide to Lichen Products*, The University of North Carolina Press, Chapel Hill, 1968.

Laboratoire de Chimie
appliquée aux Corps organisés
du Muséum national d'Histoire naturelle,
63, rue Buffon,
75005 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux dérivés méthylés de la méthyl-4 benzamide-oxime.* Note (*) de MM. **Henri Gozlan** et **Richard Rips**, présentée par M. Henri Normant.

Huit dérivés méthylés de la méthyl-4 benzamide-oxime, dont six sont nouveaux, ont été synthétisés pour servir de modèle de méthylation biologique. Ils ont été étudiés par spectroscopie et des précisions sur la structure électronique au niveau de la double liaison carbone-azote ont été apportées.

Nous avons précédemment montré (1) que la méthyl-4 benzamide-oxime **1**, choisie comme modèle pour l'étude de la méthylation biologique des amide-oximes, est méthylée sur l'azote imino et sur l'oxygène quel que soit l'agent méthylant. Pour ce faire, nous avons eu besoin d'échantillons de référence synthétisés de façon univoque. Nous décrivons ci-après leur préparation et leurs caractéristiques physiques et spectroscopiques.

SYNTHÈSES. — Parmi les dérivés méthylés de **1**, seuls les dérivés O-méthylé **2** et N-méthylé **4** étaient connus. Ils ont été préparés, pour **2** selon les indications de la littérature (2) et pour **4** par action du chlorure de méthyl-4 benzhydroxamoyle sur la méthylamine, de préférence à l'hydrolyse de la N-méthyl Δ-2 oxadiazolinone (3), de rendement moindre.

$$R{-}CN + CH_3{-}NHOH, HCl \xrightarrow[EtOH{-}H_2O]{CO_3K_2} R{-}C(=\overset{O\leftarrow}{N}{-}CH_3){-}NH_2, H_2O \qquad \mathbf{3}$$

$$R{-}C(=\overset{O\leftarrow}{N}{-}CH_3){-}NH_2, H_2O + SO_4(CH_3)_2 \longrightarrow R{-}C(=NH){-}N(CH_3){-}OCH_3 \qquad \mathbf{5}^*$$

$$R{-}C(=N{-}ONa){-}NH{-}CH_3 + ICH_3 \longrightarrow R{-}C(=N{-}OCH_3){-}NH{-}CH_3 \qquad \mathbf{6}$$

$$R{-}C(=NOH){-}Cl + HN(CH_3)_2 \longrightarrow R{-}C(=NOH){-}N(CH_3)_2 \qquad \mathbf{7}$$

$$R{-}C(=NH){-}N(CH_3){-}OCH_3 + SO_4(CH_3)_2 \longrightarrow R{-}C(=N{-}CH_3){-}N(CH_3){-}OCH_3 \qquad \mathbf{8}$$

$$R{-}C(=N{-}ONa){-}N(CH_3)_2 + ICH_3 \longrightarrow R{-}C(=N{-}OCH_3){-}N(CH_3)_2 \qquad \mathbf{9}$$

$$(R = CH_3{-}C_6H_4{-})$$

(*) **5** a été, de plus, préparé à partir de **2**, par action du sulfate de méthyle, ce qui confirme la structure déterminée par spectroscopie.

Les autres dérivés méthylés ont été préparés selon les schémas réactionnels ci-avant et leurs structures déterminées par spectroscopie (*voir* tableaux II, III et IV).

Le tableau I résume les résultats de l'ensemble de ces synthèses.

TABLEAU I

	2	3	4	5	6	7	8	9
Rdt (%)........	87	80	85	70	75	85	68	65
F (°C).........	85	149	110	–	44	150	–	–
É (°C/mmHg)...	–	–	–	78-80/$_{0,35}$	85/$_{0,60}$	–	58-59/$_{0,25}$	93-94/$_{0,25}$
R_f (C. C. M.)...	0,71 (^{a})	0,10 (^{b})	0,20 (^{a})	0,06 (^{b})	0,65 (^{a})	0,43 (^{a})	0,52 (^{a})	0,71 (^{a})
n_D^{25}...........	–	–	–	1,5342	–	–	1,5240	1,5327

(^{a}) Acétate d'éthyle/6-benzène/4.

(^{b}) Éthanol/5-benzène/5.

SPECTROSCOPIE. — *Infrarouge.* — Les spectres ont été effectués à partir de pastilles de KBr. Ils sont caractéristiques des différentes structures ([4]).

TABLEAU II

	2	3	4	5	6	7	8	9
C=N (cm^{-1})...........	1 630	1 635	1 650	1 620	1 615	1 620	1 645	1 670
N—O (cm^{-1})...........	910	1 205	910	975	900	960	915	945
N—H (cm^{-1})...........	{ 3 460 / 3 315 }	3 405 (*)	3 490	3 275	3 410	–	–	–
O—H (cm^{-1})...........	3 180	3 220	3 240	–	–	3 410	–	–

(*) 3 495 et 3 345 cm^{-1}, en solution dans CH_2Cl_2.

Ultraviolet. — Les spectres ont été effectués dans l'éthanol à une concentration voisine de 10^{-5} mole/l.

TABLEAU III

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
λ_{1max} (nm)........	222	222	221	218	232	218	219	225	222
ε_{max}.............	11 000	10 400	12 500	11 000	14 300	12 700	13 300	13 100	13 000
λ_2 (nm)..........	256	260	268	257	–	260	258	–	265
ε_2................	6 700	6 900	6 000	4 200	–	5 600	4 900	–	3 600

Ils montrent nettement deux types de composés : les premiers sont caractérisés par deux bandes situées vers 220 et 260 nm. Ce sont les composés dans lesquels la double liaison est située entre le carbone benzylique et l'azote de la fonction oxime.

Ces bandes sont absentes pour les seconds, **5** et **8**, le carbone benzylique étant doublement lié à l'azote qui ne porte pas de groupe chromophore. La caractérisation de ces deux composés est donc particulièrement aisée.

RMN. — Les spectres ont été réalisés en solution dans $CDCl_3$ à la concentration de 0,6 mole/l.

TABLEAU IV

	2	3	4	5	6	7	8	9
δ (—O—CH_3) (10^{-6}).........	3,87	–	–	3,67	3,87	–	3,40	3,67
δ (=N—CH_3) (10^{-6}).........	–	3,30	–	2,97	–	–	2,99	–
δ (—N—CH_3) (10^{-6}).........	–	–	2,65	–	2,72 *d* J=5 Hz	2,63	2,94	2,67

Les déplacements chimiques des protons des différents groupes méthyles permettent une identification rapide et aisée des composés. Ils apportent aussi des renseignements sur la répartition électronique dans la molécule. Ainsi, dans le cas du composé triméthylé **8**, la faible différence des déplacements chimiques existant entre les CH_3 portés par deux azotes (2,95 et 2,99.10^{-6}) ainsi que le déplacement à champ fort du groupe O—CH_3 (3,40 au lieu de 3,67 dans **5**), (phénomène que l'on constate aussi pour **9**, 3,67 au lieu de 3,87 comme dans **2** et **6**), peuvent être expliqués par la mésomérie qui diminue le caractère *sp*^{2} de l'azote doublement lié.

CH_3O–N(CH_3)–C(R)⊖–N–CH_3 **8** R–C⊖(N–OCH_3)(N(CH_3)–CH_3) **9**

Cette hypothèse serait fortement confirmée par l'existence de barrières de rotation des groupes N, N-diméthylés que nous recherchons pour des composés di et triméthylés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE (*voir* aussi tableau I) :

Hydrate de N-*oxyde* (α-*méthyl*), *méthyl*-4 *benzamide-oxime* **3** : A 0,04 mole de méthyl-4 benzonitrile et 0,06 mole de chlorhydrate de N-méthylhydroxylamine dans 30 ml d'éthanol à 90 % est ajouté 0,04 mole de CO_3K_2. On porte au reflux pendant 6 h. Après traitement, on recristallise du toluène puis du dioxanne.

N-*méthyl*, N-*méthoxy*, *méthyl*-4 *benzamidine* **5** : A 0,03 mole de **3** dans 30 ml de méthanol dilué (10 ml d'eau) est ajouté en une seule fois 0,07 mole de sulfate de méthyle. On chauffe à 35° pendant 1 h à pH 5,7. On chasse sous vide à 40°, verse dans l'eau et amène à pH 10. On extrait au benzène (3 × 50 ml) et distille le résidu d'évaporation.

O, N-*diméthyl*, *méthyl*-4 *benzamide-oxime* **6** : A 0,05 mole du sel de sodium de **4** dans 50 ml de DMF est ajouté 0,15 mole de ICH_3. On chauffe à 35° pendant 4 h puis abandonne 15 h à température ambiante. On verse dans l'eau, extrait à l'éther (3 × 75 ml), évapore le solvant et distille.

N, N-*diméthyl*, *méthyl*-4 *benzamide-oxime* **7** : Une solution éthérée de 0,05 mole de chlorure de méthyl-4 benzhydroxamoyle ([5]) est ajoutée à 0,25 mole de diméthylamine en solution dans l'éther. Le chlorhydrate formé est essoré et lavé à l'éther. Le filtrat est lavé à l'eau (3 × 100 ml), séché, évaporé et le résidu est recristallisé du toluène.

O, N, N'-*triméthyl, méthyl*-4 *benzamide-oxime* **8** : **8** a été préparé par le même mode opératoire que **5** et purifié par distillation.

O, N, N-*triméthyl, méthyl*-4 *benzamide-oxime* **9** : **9** a été obtenu à partir du sel de sodium de **7** selon le mode opératoire décrit pour **6**.

(*) Séance du 2 janvier 1974.

(1) H. Gozlan, R. Michelot et R. Rips, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 363.
(2) L. H. Schubart, *Chem. Ber.*, 19, 1886, p. 1487.
(3) K. Takacs et K. Harsanyi, *Chem. Ber.*, 103, 1970, p. 2230.
(4) K. Nakanishi in *Infrared absorption spectroscopy*, 1962, p. 51 et 210. Holden Day Inc., San Francisco and Nankodo Company Ltd, Tokyo.
(5) Y. Hui Chiang, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 2146.

Unité de Pharmacologie chimique
de l'I. N. S. E. R. M.,
17, *rue du Fer-à-Moulin*,
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Moments dipolaires de dérivés monohalogénés du nitrobenzène*. Note (*) de Mme **Danielle Mermillod-Blardet** et M. **Pierre Maurret** (1), présentée par M. Henri Normant.

A partir de solutions dans le tétrachlorure de carbone, on a déterminé les moments dipolaires de dérivés halogénés en ortho, méta et para du nitrobenzène; la fréquence de vibration de valence asymétrique du groupe NO_2 est mesurée dans chaque série; on étudie l'interaction des divers groupements et leur influence sur la conjugaison.

Jusqu'à ce jour, la littérature fournit pour les dérivés halogénés du nitrobenzène des valeurs expérimentales très diverses suivant les auteurs et les méthodes utilisées (2). Nous avons repris ces déterminations en effectuant les mesures dans les mêmes conditions de solvant et de température afin de disposer de valeurs homogènes et plus significatives, avant d'aborder le problème des moments d'interaction et de l'additivité des moments de groupe.

Les composés halogénés du nitrobenzène que nous avons utilisés sont des produits commerciaux qui ont été purifiés par cristallisations sucessives dans l'alcool pour les solides et par distillations fractionnées pour les liquides. Ces opérations ont été répétées jusqu'à stabilisation des constantes physiques (tableau I). Nous avons aussi vérifié leur

TABLEAU I

n°	Composés	É (°C) litt. (3)	É (°C/760) mes.	n_D^{20} litt. (3)	n_D^{25} mes.	n°	Composés	F (°C) litt. (3)	F (°C) mes.
1.	Fluorobenzène	85	84-85	1,4677	1,4631	6.	1-chloro-4, nitrobenzène	83	82,5
2.	Chlorobenzène	132	132	1,5248	1,5241	9.	1-chloro-2, nitrobenzène	32-33	32,5
3.	Bromobenzène	155	155-156	1,6598	1,6585	12.	1-chloro-3, nitrobenzène	44	44,5
4.	Nitrobenzène	210	208-209	1,5562	1,5488	7.	1-bromo-4, nitrobenzène	126-127	127
5.	1-fluoro-4, nitrobenzène	206-207	206	1,5316	1,5290	10.	1-bromo-2, nitrobenzène	42	41
8.	1-fluoro-2, nitrobenzène	$214/_{86}$	$133/_{65}$	1,5323 (17°)	1,5284	13.	1-bromo-3, nitrobenzène	56	55
11.	1-fluoro-3, nitrobenzène	197,5	198	1,5280 (17°)	1,5222				

pureté par chromatographie en phase vapeur en utilisant pour les composés 1, 2, 4 et 12 une colonne « SE 30 » avec le détecteur à 230°C, l'injecteur à 250°C et comme gaz vecteur l'hélium avec un débit de 30 $cm^3.s^{-1}$, et pour les composés 5, 6, 8, 9, 11, 12 et 13 une colonne « Apiézon » HMDS avec les paramètres suivants : détecteur à 235°C, injecteur à 275°C, gaz vecteur : hélium, avec un débit de 30 $cm^3.s^{-1}$. Les moments dipolaires

ont été déterminés par la formule de Debye où les polarisations, pour une dilution infinie, sont évaluées par la méthode de Halverstadt et Kumler ([4]) les réfractions moléculaires ont été calculées pour la raie D du sodium à partir des réfractions de liaisons ([5]). Toutes les mesures ont été faites dans le tétrachlorure de carbone à 25°C ± 0,02 sur un dipolmètre « WTW » de type DMO 1 (tableau II).

TABLEAU II

Solvant CCl_4

n°	α	β	$P_{2\infty}$ (cm³)	RM_D (cm³)	μ (D)
1	4,01	0,35	68,23	26,07	1,43
2	4,51	0,27	83,26	31,17	1,59
3	3,24	0,035	84,30	34,05	1,57
4	26,03	0,20	369,60	32,88	4,05
5	9,37	0,11	170,57	32,85	2,59
6	7,84	0,12	165,23	37,72	2,50
7	7,48	—0,43	172,08	40,59	2,53
8	28,96	0,15	465,42	32,85	4,60
9	20,83	0,075	380,41	37,72	4,09
10	17,08	—0,13	395,38	40,59	4,16
11	16,41	0,14	277,17	32,85	3,45
12	14,33	0,076	271,82	37,72	3,38
13	11,51	—0,16	274,26	40,59	3,38

Les spectres infrarouges ont été effectuées sur un spectrophotomètre « Beckman I. R. 9 » au Laboratoire de Synthèse et Physicochimie organique. On a mesuré, pour l'ensemble des dérivés, les fréquences de vibration de valence du groupe NO_2; seule, la fréquence asymétrique a été retenue ([9]) (tableau III).

TABLEAU III

Composés	μ_{exp} (D)	μ_{calc} (D)	μ_{int} (D)	ν_{as} (cm⁻¹) NO_2	Δν (cm⁻¹)
Fluorobenzène	1,43 ([a])	–	–	–	–
Chlorobenzène	1,59 ([b])	–	–	–	–
Bromobenzène	1,57 ([c])	–	–	–	–
Nitrobenzène	4,05 ([d])	–	–	1532,5	–
1-fluoro-4 nitrobenzène	2,59	2,62	—0,03	1532,5	0
1-chloro-4 nitrobenzène	2,50	2,46	+0,04	1528	4,5
1-bromo-4 nitrobenzène	2,53	2,48	+0,05	1532,5	0
1-fluoro-2 nitrobenzène	4,60	4,92	—0,32	1539,5	7
1-chloro-2 nitrobenzène	4,09	5,03	—0,94	1538	6,5
1-bromo-2 nitrobenzène	4,16	5,02	—0,86	1538	6,5
1-fluoro-3 nitrobenzène	3,45	3,55	—0,10	1540	7,5
1-chloro-3 nitrobenzène	3,38	3,53	—0,15	1542	9,5
1-bromo-3 nitrobenzène	3,38	3,53	—0,15	1537,5	5

Litt. : ([a]) 1,45 ([6]); ([b]) 1,65 ([6]); ([c]) 1,69 ([6]), 1,51 ([7]); ([d]) 4,00 ([8]);

Le calcul *a priori* du moment moléculaire d'un composé contenant plusieurs groupes fonctionnels repose sur l'hypothèse de l'additivité vectorielle des moments dipolaires de groupe. Ceci implique une interaction négligeable entre les différents groupements polaires de la molécule. Nous utiliserons pour moments de groupes, $\mu_1 = C_{Ar}-X$ et $\mu_2 = C_{Ar}-NO_2$, les moments moléculaires des composés halogénés du benzène et le moment du nitrobenzène; à partir de la formule $\mu^2 = \mu_1^2+\mu_2^2+2\,\mu_1\,\mu_2\cos\theta$, où θ est l'angle compris entre μ_1 et μ_2, nous avons calculé les valeurs des moments des dérivés ortho, méta et para des composés halogénés du nitrobenzène que nous comparons aux valeurs expérimentales (tableau III).

Il existe un écart entre les valeurs des moments dipolaires mesurés et calculés : cette différence a été appelée moment d'interaction ([10]).

Pour les composés parahalogénés, ce moment μ_{int} est très petit, à peine supérieur aux erreurs de mesures. Nous notons des fréquences de vibration identiques à celle du nitrobenzène; dans le cas du *p*-Cl—Ph—NO_2, la fréquence paraît légèrement abaissée; mais cette valeur n'est guère significative, la bande n'étant pas symétrique (épaulement important). L'invariance de la fréquence de valence correspond à une polarité de groupe inchangée [([11]), ([12])] quand on passe du nitrobenzène aux dérivés parahalogénés. L'accord entre le moment moléculaire calculé et le moment moléculaire expérimental implique pour le moment du groupe $C_{Ar}-X$ une valeur identique à celle du moment moléculaire Ph—X. Ceci s'accorde bien avec le fait qu'il n'y a pas compétition de conjugaison pour ces dérivés.

Dans le cas des composés orthohalogénés, μ_{int} est grand et $\Delta\nu$ important. L'augmentation de fréquence pratiquement identique quel que soit l'halogène, par rapport à la fréquence de NO_2 dans Ph—NO_2, indique une polarité moindre pour ce groupe ([11]); en effet, l'encombrement des sommets voisins ne peut qu'entraîner une déconjugaison partielle pour ce dernier. (On notera par exemple que la fréquence correspondant à *t*-Bu—NO_2 est de 1 544 cm^{-1} pour un moment dipolaire de 3,60 D.)

D'autre part, les effets de charge et de champ, doivent provoquer une diminution du moment $C_{Ar}-X$, moins importante pour le fluor que pour le chlore et le brome en raison de leur polarisabilité plus élevée.

Les deux effets allant dans le même sens, il n'est pas surprenant de trouver un écart très marqué entre les moments dipolaires mesurés et calculés, en particulier pour les dérivés chlorés et bromés.

Pour les composés métahalogénés, nous notons une augmentation de fréquence du groupe NO_2 par rapport à la fréquence du nitrobenzène. On peut en déduire une diminution du moment dipolaire de $C_{Ar}-NO_2$; μ_{int} étant négatif, l'addition vectorielle montre que le moment des groupes $C_{Ar}-X$ doit augmenter et se rapprocher des valeurs des moments C—X aliphatiques.

Ces variations sont en bon accord avec une déconjugaison partielle des deux groupes, résultant d'une compétition de charges sur les mêmes atomes de carbone du cycle, telle qu'elle apparaît sur les schémas limites.

(*) Séance du 2 janvier 1974.

(1) Avec la collaboration technique de M. Jean-Daniel Bastide, Laboratoire de Synthèse et Physicochimie organique.

(2) A. L. Mac Clellan, *Tables of experimental dipole moments*, W. H. Freeman and Co, London, 1963.

(3) *Handbook of Chemistry and Physics*, 45,e éd., The Chemical Rubber Co., 1964-1965.
(4) I. F. Halverstadt et W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.
(5) A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. H. Jeffery et J. Leicester, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 514.
(6) A. Audsley et F. R. Goss, *J. Chem. Soc.*, 1941, p. 864.
(7) C. G. Le Fèvre et R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 957.
(8) A. E. Van Arkel et J. L. Snoek, *Physik. Z.*, 1934, p. 187.
(9) G. Maire, J. P. Fayet et P. Mauret, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(10) R. J. K. Marsden et L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 1383.
(11) J. P. Fayet, D. Mermillod-Blardet et P. Mauret, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 716.
(12) P. Mauret, D. Mermillod-Blardet et P. Maroni, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 903.

Laboratoire
de Chimie organique structurale,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Bases statistiques du traitement de la permittivité électrique au moyen des modèles de cavité.* Note (*) de M. **Jean Barriol**, Correspondant de l'Académie.

Les modèles de cavité, d'emploi fréquent dans les calculs sur les diélectriques, sont généralement introduits d'une manière intuitive ([1]). Il paraît possible de montrer qu'il s'agit d'une première approximation du traitement par la mécanique statistique, point de vue qui permet de justifier le modèle, d'en préciser l'emploi et, enfin, d'envisager les approximations plus poussées.

Les considérations qui vont suivre concernent le cas d'un liquide polaire pur dont l'étude statistique se heurte à des difficultés bien connues du fait du long rayon d'action du champ des dipôles électriques. Le modèle de Fröhlich ([2]) permet cependant de les diminuer en conciliant le caractère indéfini du milieu considéré avec le souci de se ramener au traitement d'un ensemble statistique comportant un nombre bien déterminé de molécules. A cet effet, le milieu est supposé séparé en deux domaines par une sphère de volume V arbitrairement grand. L'ensemble a des molécules à l'intérieur représente le système étudié, dont les interactions avec le domaine extérieur b seront traitées en considérant ce dernier comme un continuum caractérisé par la permittivité ε du milieu.

Le liquide est supposé compact et ses molécules immobiles de sorte qu'une configuration de l'ensemble a est définie par la donnée de l'orientation des dipôles permanents $\boldsymbol{\mu}_i$ de l'ensemble. Si en outre, un champ électrique uniforme $\mathbf{E}$ est appliqué au milieu, les molécules de a sont, pour chaque configuration, supposées placées dans un champ également uniforme $\mathbf{C}$ (champ de cavité), d'expression classique ([1]) :

$$\mathbf{C} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1}\mathbf{E}. \tag{1}$$

La première étape de l'étude statistique consiste dans le calcul de la fonction de partition, ce qui suppose la connaissance de l'énergie du système dans chacune des configurations. Nous considérerons uniquement l'énergie d'interaction électrostatique dipolaire U, en laissant de côté les interactions multipolaires, celles liées aux forces de London ainsi que l'énergie cinétique de rotation, nous limitant ainsi à considérer uniquement l'intégrale de configuration :

$$Z = \int \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\Omega, \tag{2}$$

l'intégration étant étendue à toutes les orientations des différents dipôles de a.

L'énergie U peut être décomposée en séparant la contribution de l'une quelconque des molécules à laquelle nous affectons le n° 1 et désignons par e, l'ensemble restant de a. Nous séparons ainsi dans U la partie U_1 dépendant exclusivement de 1, $U_{1,e}$ qui

groupe les termes d'interaction et enfin U_e indépendant de 1. L'intégrale (2) s'écrit alors, en séparant l'élément d'orientation $d\omega_1$ du dipôle 1 :

$$Z = \int \exp\left(- \frac{U_1 + U_{1,e} + U_e}{kT} \right) d\omega_1 \, d\Omega_e. \tag{3}$$

Suivant un procédé classique ([3]), Z peut être écrit formellement sous une forme plus simple en introduisant une moyenne $\overline{\overline{U}}_{1,e}$ sur les configurations de e, définie par

$$\int \exp\left(- \frac{U_{1,e} + U_e}{kT} \right) d\Omega_e = \exp\left(- \frac{\overline{\overline{U}}_{1,e}}{kT} \right) \int \exp\left(- \frac{U_e}{kT} \right) d\Omega_e. \tag{4}$$

La moyenne $\overline{\overline{U}}_{1,e}$ dépend uniquement de la configuration de 1, de sorte que Z est calculable par une intégration portant sur cette seule configuration :

$$Z = \int \exp\left(- \frac{U_1 + \overline{\overline{U}}_{1,e}}{kT} \right) d\omega_1. \tag{5}$$

L'intérêt de cette décomposition est lié à la signification physique de $\overline{\overline{U}}_{1,e}$ qui résulte de son expression, déduite de (4) :

$$\overline{\overline{U}}_{1,e} = - kT \,\mathrm{Log} \int \exp\left(- \frac{U_{1,e} + U_e}{kT} \right) d\Omega_e + kT \,\mathrm{Log} \int \exp\left(- \frac{U_e}{kT} \right) d\Omega_e, \tag{6}$$

$\overline{\overline{U}}_{1,e}$ apparaît ainsi comme l'énergie libre d'insertion dans le milieu, de la molécule 1 dans une configuration donnée et cette quantité peut faire l'objet d'une évaluation directe au moyen d'un calcul classique d'électrostatique, l'ensemble e étant remplacé par un continuum.

Ces considérations simplifient le problème de l'obtention de la moyenne de configuration d'une grandeur quelconque G_1 dépendant exclusivement de la molécule 1, définie par

$$\overline{G}_1 = \frac{1}{Z} \int G_1 \exp\left(- \frac{U_1 + U_{1,e}}{kT} \right) d\omega_1 \, d\Omega_e. \tag{7}$$

La relation (4) permet, G_1 étant indépendant de e, d'écrire :

$$\overline{G}_1 = \frac{\int G_1 \exp\left[-(U_1 + \overline{\overline{U}}_{1,e})/kT \right] d\omega_1}{\int \exp\left[-(U_1 + \overline{\overline{U}}_{1,e})/kT \right] d\omega_1}. \tag{8}$$

Il s'agit donc d'une moyenne calculée sur les seules orientations du dipôle 1, à condition d'utiliser l'énergie

$$u = U_1 + \overline{\overline{U}}_{1,e}. \tag{9}$$

Le résultat ainsi obtenu équivaut exactement à l'emploi du modèle de la cavité et nous obtenons en outre une définition précise de l'énergie u qui doit être utilisée dans le calcul statistique.

Pour aller plus loin dans la discussion du modèle de la cavité et de la valeur de l'approximation ainsi faite, il est nécessaire de transformer la relation (4) qui définit $\overline{\overline{U}}_{1,e}$ et dont la forme se prête mal à une analyse. Nous y parviendrons en écrivant :

$$(10) \qquad U_{1,e} = U^0_{1,e} + \Delta U_{1,e},$$

de manière à séparer la valeur $U^0_{1,e}$ en l'absence de champ appliqué et la contribution $\Delta U_{1,e}$ due à ce champ et qui devient nulle avec lui. $\Delta U_{1,e}/k\,T$ peut alors être traité comme un infiniment petit et le développement de l'exponentielle de (4) conduit à écrire (6) sous la forme

$$(11) \qquad \Delta\overline{\overline{U}}_{1,e} \simeq \langle \Delta U_{1,e} \rangle - \frac{1}{2\,k\,T}\left[\langle (\Delta U_{1,e})^2 \rangle - (\langle \Delta U_{1,e} \rangle)^2\right] + \ldots,$$

avec la notation

$$(12) \qquad \langle G \rangle = \frac{\displaystyle\int G \exp\left[-(U_e + U^0_{1,e})/k\,T\right] d\Omega_e}{\displaystyle\int \exp\left[-(U_e + U^0_{1,e})/k\,T\right] d\Omega_e}.$$

La relation (11) fait donc intervenir des moyennes calculées sur les configurations de l'ensemble e en interaction avec la molécule 1 dans une configuration donnée. Le second terme de cette relation est un infiniment petit du second ordre en E qui peut être laissé de côté dans la plupart des calculs, en prenant ainsi :

$$(13) \qquad \Delta\overline{\overline{U}}_{1,e} \simeq \langle \Delta U_{1,e} \rangle.$$

L'intérêt du résultat ainsi obtenu tient au caractère additif de l'opération de moyenne définie par (12), qui doit permettre l'analyse de la contribution des différents termes constituant $\Delta U_{1,e}$ et de préciser la valeur de l'approximation faite en remplaçant l'ensemble e par un continuum.

Application a un liquide pur a molécules isotropes. — Nous partons de l'expression générale [4] de l'énergie d'un ensemble de molécules polaires dans un champ uniforme qui sera ici le champ de cavité **C** défini en (1) :

$$(14) \qquad U = -\frac{1}{2}\sum_i \boldsymbol{\mu}_i . \mathbf{E}_i - \frac{1}{2}\mathbf{C}.\sum_i (\mathbf{m}_i + \boldsymbol{\mu}_i),$$

avec

$$\mathbf{E}_i = \sum_{j \neq i} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0 r^3_{ij}}\left[3(\mathbf{m}_j . \mathbf{r}_{ij}) . \mathbf{r}_{ij} - \mathbf{m}_j\right] = -\sum_{j \neq i} \hat{\mathbf{\Lambda}}_{ij} . \mathbf{m}_j,$$

$$\mathbf{m}_i = \boldsymbol{\mu}_i + \alpha(\mathbf{E}_i + \mathbf{C}).$$

L'énergie U se décompose ainsi qu'il a été indiqué dans la relation (3). Seul le second terme intervient dans U_1, en isolant dans $\mathbf{m}_1$ la partie $\mathbf{m}'_1$ indépendante du reste de l'ensemble, soit

$$(15) \qquad \mathbf{m}'_1 = \boldsymbol{\mu}_1 + \alpha\,\mathbf{C}.$$

Nous obtenons ainsi :

$$(16) \qquad U_1 = -\frac{1}{2}\mathbf{C}.(2\boldsymbol{\mu}_1 + \alpha\,\mathbf{C}) = -\boldsymbol{\mu}_1 . \mathbf{C} - \frac{\alpha}{2}C^2.$$

Nous écrirons $U_{1,e}$ en séparant dans $\mathbf{E}_i$ la contribution $\mathbf{E}_{1,i}$ du dipôle $\mathbf{m}_1$ et obtenons ainsi :

(17) $$U_{1,e} = -\frac{1}{2}[\boldsymbol{\mu}_1 . \mathbf{E}_1 + \sum_{i \neq 1} \boldsymbol{\mu}_i . \mathbf{E}_{1,i} + \alpha \mathbf{C}(\mathbf{E}_1 + \sum_{i \neq 1} \mathbf{E}_{1,i})],$$

avec

(18) $$\mathbf{E}_{1,i} = -\hat{\mathbf{A}}_{1,i} \mathbf{m}_1.$$

La décomposition (10) de $U_{1,e}$ introduit une décomposition parallèle : $\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_1^0 + \Delta \mathbf{E}_1$ et $\mathbf{E}_{1,i} = \mathbf{E}_{1,i}^0 + \Delta \mathbf{E}_{1,i}$, qui conduit ainsi à écrire :

(19) $$\left\{ \begin{aligned} U_{1,e}^0 &= -\frac{1}{2}\boldsymbol{\mu}_1 . \mathbf{E}_1^0 - \frac{1}{2}\sum_i \boldsymbol{\mu}_i . \mathbf{E}_{1,i}^0, \\ \Delta U_{1,e} &= -\frac{1}{2}\boldsymbol{\mu}_1 . \Delta \mathbf{E}_1 - \frac{1}{2}\sum_i{}' \boldsymbol{\mu}_i . \Delta \mathbf{E}_{1,i} - \frac{1}{2}\alpha \mathbf{C}.(\mathbf{E}_1 + \sum_i{}' \mathbf{E}_{1,i}), \end{aligned} \right.$$

l'accentuation du signe de la somme indiquant : $i \neq 1$.

L'ensemble de ces relations permet de discuter l'approximation qui consiste à remplacer l'ensemble des molécules *e* par un continuum dans le calcul de la moyenne d'une grandeur donnée à partir de (12). On peut poser qu'une telle substitution a pour effet de rendre le milieu « passif » du point de vue diélectrique en considérant les molécules comme non polaires et douées d'une polarisabilité convenable pour rendre compte de la permittivité ε du milieu. Une telle substitution revient à supprimer certains termes dans le calcul de la moyenne d'une grandeur par (12). C'est ainsi que $\Delta U_{1,e}$, peut être considéré comme somme de deux termes dont le premier $\Delta U'_{1,e}$ est le seul à conserver un sens lorsque le milieu *e* est remplacé par un continuum :

(20) $$\left\{ \begin{aligned} \Delta U'_{1,e} &= -\frac{1}{2}\boldsymbol{\mu}_1 . \Delta \mathbf{E}_1 - \frac{1}{2}\alpha \mathbf{C}.(\mathbf{E}_1 + \sum_i{}' \mathbf{E}_{1,i}), \\ \Delta U''_{1,e} &= -\frac{1}{2}\sum_i{}' \boldsymbol{\mu}_i . \Delta \mathbf{E}_{1,i}. \end{aligned} \right.$$

On vérifie aisément que les résultats déduits en laissant de côté $\Delta U''_{1,e}$ sont en accord complet avec ceux obtenus en exploitant le modèle de la cavité sphérique. Il suffit à cet effet de calculer l'énergie *u* au moyen de (9) en identifiant le champ moyen $\langle \mathbf{E}_1 \rangle$ au champ de réaction $\mathbf{R}_1$ de la théorie électrostatique.

Cet accord justifie l'emploi que nous faisons par la suite du modèle de cavité pour l'évaluation de champs moyens difficilement accessibles par le calcul statistique. Il sera ainsi possible d'introduire des corrections à la relation classique de Onsager.

Discussion de l'approximation. — L'approximation de la cavité étant obtenue dans le cas de molécules isotropes, en négligeant $\Delta U''_{1,e}$, il convient d'étudier la contribution éventuelle de ce terme. La prise en considération du moment $\boldsymbol{\mu}_i$ étant évidemment exclue lorsque l'ensemble *e* est traité comme un continuum, il convient d'extraire la molécule *i* de cet ensemble en la regardant elle aussi comme incluse dans une cavité sphérique. Un calcul électrostatique assez laborieux est alors possible et conduit à considérer que le moment apparent μ^*, déduit à partir de la relation classique de Onsager [1] à partir

de la permittivité statique ε et de celle ε_∞ à fréquence élevée, doit être affecté d'un facteur correctif h pour pouvoir retrouver le moment μ_g en phase gazeuse. Nous avons ainsi :

$$\mu^{*2} = h\,\mu_g^2, \tag{21}$$

avec

$$h = 1 + \frac{27\,\varepsilon(\varepsilon-\varepsilon_\infty)(\varepsilon_\infty-1)}{(2\,\varepsilon+1)^3\,(\varepsilon_\infty+2)^2}.$$

Ainsi que l'on pouvait s'y attendre *a priori*, le facteur h qui exprime une certaine corrélation entre l'orientation du dipôle $\boldsymbol{\mu}_1$ et des dipôles $\boldsymbol{\mu}_i$ voisins, devient égal à l'unité lorsque $\varepsilon = \varepsilon_\infty$, c'est-à-dire pour un entourage non polaire de $\boldsymbol{\mu}_1$, et décroît pour les valeurs élevées de la permittivité ε, conformément à la loi générale des interactions électrostatiques à travers un milieu polarisable. La valeur maximale de h, atteinte pour $\varepsilon \sim 5$, diffère de l'unité de moins de 1 %, de sorte qu'il est pratiquement inutile d'en tenir compte, ce qui confirme la validité du modèle électrostatique.

En conclusion, notre approche du modèle de la cavité conduit à considérer qu'il s'agit d'une première approximation de la théorie statistique. Les relations générales auxquelles nous sommes parvenus, permettent d'envisager des cas plus compliqués, en particulier celui de l'anisotropie moléculaire dont le traitement, en utilisant un modèle de cavité [(1), (5)], est loin d'être satisfaisant, notamment en ce qui concerne l'évaluation du couple exercé sur la molécule soumise au champ électrique appliqué. Insistons sur l'intérêt d'obtenir des corrections aussi exactes que possible à la relation de Onsager, de manière à séparer la contribution éventuelle d'interactions spécifiques (associations moléculaires) en milieu liquide et d'en permettre ainsi l'étude par voie diélectrique.

(*) Séance du 11 février 1974.

(1) C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarisation*, 2e éd., Elsevier Scientific Publishing, Co., 1973.
(2) H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, chap. II, § 1, Clarendon Press, Oxford, 1949.
(3) R. Fowler et E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, § 817, University Press, Cambridge, 1949.
(4) J. Barriol et J. L. Greffe, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 154-160.
(5) J. M. Thiébault, J. L. Rivail et J. Barriol, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, II, vol. 68, 1972.

Université de Nancy I,
Laboratoire de Chimie théorique,
E. R. A. n° 22, du C. N. R. S.,
Case officielle 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption chimique réversible du soufre sur un alliage fer-chrome.* Note (*) de MM. **Jacques Oudar**, **Nisso Barbouth** et **Jacques Bénard**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'adsorption chimique du soufre sur différents métaux a fait l'objet de nombreux travaux dans ce laboratoire. Deux aspects de cette réaction ont été plus particulièrement étudiés : l'aspect thermodynamique grâce au tracé d'isothermes d'adsorption, l'aspect structural au moyen de la diffraction des électrons de faible énergie. Dans ces expériences

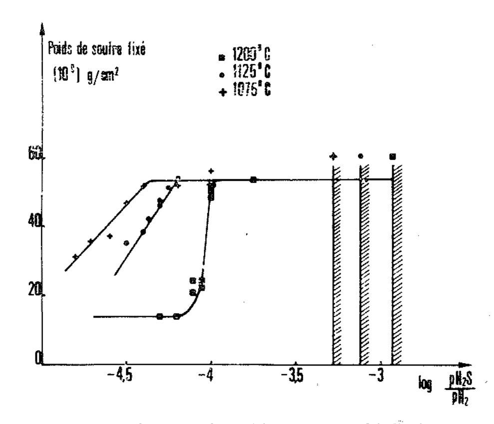


Fig. 1. — Isothermes d'adsorption sur les alliages Fe-18 % Cr à 1 075, 1 125 et 1 200°C.

l'utilisation du soufre radioactif permettait de connaître avec précision le nombre d'atomes de soufre adsorbé à la surface du métal [(1), (2)],

Les résultats décrits dans la présente Note concernent le tracé d'isothermes d'adsorption sur un alliage Fe-18 % Cr entre 1 075 et 1 200°C. Les échantillons sous forme de plaquettes d'épaisseur comprise entre 3 et 5/10 de millimètre dont la teneur en impuretés n'excédait pas 0,025 % étaient polis mécaniquement, puis électrolytiquement. Un traitement thermique d'une durée de 15 h à 1 200°C sous hydrogène rigoureusement pur précédait le traitement dans les mélanges H_2S-H_2 de composition déterminée. Les phénomènes de ségrégation thermique étaient minimisés par une circulation des gaz à une vitesse de l'ordre de 450 cm^3/mn. Précisons que pour se trouver dans des conditions d'adsorption réversible, il est nécessaire que la pression partielle de H_2S dans le mélange gazeux soit inférieure à la pression critique qui correspond à la formation du sulfure le plus stable sur l'alliage considéré (ici CrS). Nous avons vérifié qu'aux températures choisies, la cinétique est suffisamment rapide pour que l'équilibre d'adsorption-désorption soit atteint pendant la durée de l'expérience, comprise entre 1 et 2 h.

Les isothermes d'adsorption obtenues à trois températures différentes sont représentées sur la figure 1. On constate que pour des rapports PH_2S/PH_2 supérieurs à 10^{-4} le poids de soufre fixé par unité de surface atteint une valeur maximale. Conformément à ce qui a été observé sur métaux purs, cet état de saturation, indépendant de la température,

subsiste dans un domaine de pression assez étendu qui traduit l'excès de stabilité de la couche d'adsorption sur celle du sulfure CrS [3].

En diminuant la pression partielle au-delà d'une valeur critique qui dépend de la température, la concentration superficielle diminue parallèlement. Nous avons vérifié que les différentes valeurs de cette concentration, relatives à la partie moyenne des isothermes, dépend uniquement de la pression partielle finale en sulfure d'hydrogène, que l'on parte de la surface nue ou de la surface préalablement saturée par une couche d'adsorption complète, ce qui démontre le caractère réversible du phénomène d'adsorption. En raison de la difficulté inhérente à la réalisation de mélanges à faible teneur en sulfure d'hydrogène ($PH_2S/PH_2 < 10^{-5}$) nous n'avons pu décrire les débuts d'isothermes.

On constate que le passage des faibles taux aux forts taux de recouvrement est très brutal à 1 200°C, alors que les isothermes sont beaucoup plus étalées dans l'échelle des

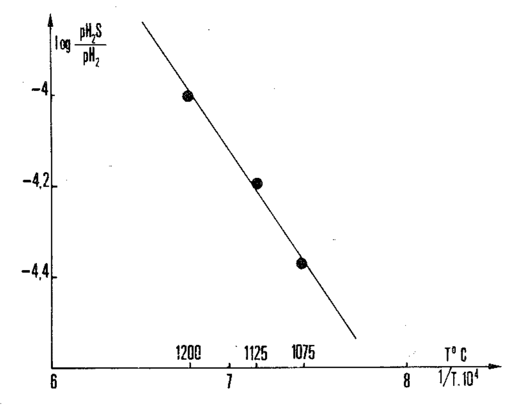


Fig. 2. — Courbe permettant la détermination de la chaleur d'adsorption.

pressions aux températures plus basses. Si l'on suppose que la couche d'adsorption se forme à toute température suivant un mécanisme de nucléation on est conduit à admettre que le caractère hétérogène de la surface polycristalline, responsable de l'étalement des isothermes, se manifeste d'autant plus que la température est plus basse.

Une étude réalisée par ailleurs [4] au moyen de la spectroscopie Auger a montré que l'adsorption du soufre provoque un enrichissement sélectif en chrome de la surface. On peut en conclure que la couche d'adsorption est un composé bidimensionnel essentiellement constitué d'atomes de soufre et d'atomes de chrome. L'enthalpie de formation de ce composé d'adsorption peut être déduite des isothermes au moyen de la relation de Van t'Hoff :

$$\frac{\delta(\mathrm{Log}\, PH_2S/PH_2)}{\delta T} = \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2}$$

appliquée à une même concentration superficielle. Nous avons choisi dans le cas présent celle qui correspond à chaque température au décrochement de l'isotherme. La courbe $\mathrm{Log}\, PH_2S/PH_2 = f(1/T)$ est une droite dont la pente donne $\Delta H_{ads} = -26{,}5$ kcal/mole de H_2S (*fig.* 2). Cette valeur est sensiblement égale à l'enthalpie de formation du sulfure de chrome CrS ($\Delta H = -26{,}8$ kcal/mole H_2S) [3].

On peut en conclure que les liaisons impliquées respectivement dans la couche d'adsorption et dans le composé défini tridimensionnel mettent en jeu des énergies très voisines.

(*) Séance du 14 janvier 1974.

(1) J. Oudar, *Métaux, Corrosion, Industrie*, 424, 1960, p. 397.
(2) J. Bénard, *Catalysis Reviews*, 3 (1), 1969, p. 93.
(3) J. P. Hager et J. J. Elliot, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 513.
(4) J. Oudar, N. Barbouth, A. Trueba et J. Bénard, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 545.

Laboratoire de Métallurgie
et Physicochimie des Surfaces,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption de monoxyde d'azote sur différents solides de structure lamellaire. Exemples de polymorphisme bidimensionnel.* Note (*) de

MM. **Marc Matecki**, **André Thomy** et **Xavier Duval**, transmise par M. Jean Barriol.

On expose de nouveaux cas où une couche adsorbée subit deux changements de phase du premier ordre. Mais cette fois ces changements de phase traduisent un polymorphisme bidimensionnel et non pas des changements d'état analogues à ceux qui ont été précédemment mis en évidence dans l'adsorption de krypton et xénon sur graphite.

Nous avons déjà signalé que le monoxyde d'azote se comportait de façon particulière lorsqu'il s'adsorbe sur le graphite ou le nitrure de bore, et que cela se manifestait par des anomalies aussi bien dans les isothermes d'adsorption que dans l'évolution de la chaleur isostérique déduite de ces dernières (1). D'emblée nous avons émis l'idée que la propriété que possède NO de se dimériser pouvait être responsable de ces anomalies. En fait, les premières conclusions auxquelles nous sommes parvenus étaient d'autant plus fragiles que nous n'étions même pas en mesure de préciser quelle était la partie des isothermes (1re marche seule ou 1re et 2e marches ?) correspondant à la formation de la première couche adsorbée. Or à présent, nous sommes à même de fournir cette précision, grâce aux nouvelles données que nous avons acquises notamment sur l'adsorption de NO sur d'autres solides de structure lamellaire (CdI_2, $CdBr_2$, $CdCl_2$) ayant des propriétés superficielles nettement différentes de celles du graphite et du nitrure de bore. Cela nous permet de montrer l'existence de nouveaux cas où une couche adsorbée subit deux changements de phase du premier ordre. Mais cette fois ces changements de phase n'ont pas la même signification que ceux précédemment observés avec les systèmes krypton/graphite et xénon/graphite (2).

LES RÉSEAUX D'ISOTHERMES D'ADSORPTION DE NO SUR CdI_2, $CdBr_2$ ET $CdCl_2$ ET LEUR COMPARAISON AVEC LES RÉSEAUX RELATIFS AU GRAPHITE ET AU NITRURE DE BORE. — Sur les adsorbants considérés, nous avons mis en évidence des réseaux d'isothermes qui, tous trois, présentent les mêmes caractéristiques (*voir* fig.). Au-dessous d'une certaine température T_t (2 D), les isothermes ne comportent qu'une seule marche ($OMQB_1$), ce qui implique à la fois qu'il ne s'adsorbe qu'une seule couche dense à sous-saturation et que cette couche ne subit alors qu'un seul changement de phase du premier ordre. (La couche est pratiquement complète au « point » B_1 après lequel on a affaire à un long palier rectiligne.) Aux températures supérieures à T_t (2 D), la marche se dédouble en deux « sous-marches » (OMNP et PQB_1), indiquant, tant que celles-ci comportent des parties verticales, que la première couche subit alors deux changements de phase et que T_t (2 D) définit un véritable « point triple ».

Nous allons montrer que les deux premières marches des isothermes relatives au graphite et au nitrure de bore, doivent être en fait considérées comme des « sous-marches » résultant du dédoublement d'une marche (la « première ») à plus basse température.

a. C'est d'abord ce que donne à penser l'évolution des deux premières parties verticales de ces isothermes en fonction de la température, puisque lorsque celle-ci décroît, la deuxième partie verticale tend également à rejoindre la première, mais à une température nettement plus basse que dans le cas des halogénures de cadmium (*voir* tableau).

TABLEAU

Valeur de la température T_t (2 D) au-delà de laquelle la première marche se dédouble en deux sous-marches.

Adsorbant	Graphite	NB	CdI_2	$CdBr_2$	$CdCl_2$
T_t (2 D) (en °K)...........	20 approximativement	55	81	97	95

Pour le graphite et le nitrure de bore, il s'agit de valeurs extrapolées à partir des données recueillies entre 77 et 101 K.

b. Ensuite, les « hauteurs » relatives des deux « marches » considérées sont comparables à celles des sous-marches des isothermes obtenues sur les halogénures de cadmium. En effet pour ces derniers, $V_{B_1}/V_N = 0{,}6$ à $0{,}7$ contre environ 0,6 pour le graphite et le nitrure de bore, si nous désignons également par N et B_1 les « points » des isothermes relatives à ces deux adsorbants, que nous avons précédemment [1] désignés par B_1 et B_2 respectivement.

c. Enfin, l'analogie entre les phénomènes qui se produisent d'une part sur le graphite et le nitrure de bore et d'autre part sur les halogénures de cadmium, ressort de la comparaison à une même température (par exemple : 77,3 K), des quantités adsorbées au point B_1 des isothermes relatives à ces différents adsorbants, quantités que nous désignons par V_{B_1} (NO/X), X représentant l'adsorbant.

Pour pouvoir procéder à cette comparaison, pour chaque adsorbant, nous avons rapporté V_{B_1} (NO/X) à la quantité V_{B_1} (Kr/X) de krypton adsorbée au « point » B_1 de l'isotherme correspondante. Naturellement, c'est dans le cas des surfaces homogènes que les valeurs du rapport V_{B_1} (NO/X)/V_{B_1} (Kr/X) sont les plus significatives en même temps que les plus précises, du fait que le point B_1 est alors le mieux défini possible. Dans ce cas, on peut écrire pour chaque adsorbant :

$$V_{B_1}\,(\mathrm{NO/X})/V_{B_1}\,(\mathrm{Kr/X}) = \sigma_{B_1}\,(\mathrm{Kr/X})/\sigma_{B_1}\,(\mathrm{NO/X}).$$

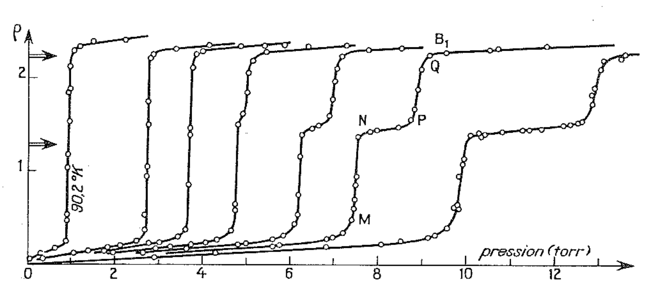
σ_{B_1} désignant la section d'encombrement du gaz considéré (NO ou Kr) au point B_1 de l'isotherme correspondante, *cf.* :

$$\text{Aire de la surface} = \sigma_{B_1} \times V_{B_1}\,(\mathrm{cm^3\ TPN}) \times 6{,}02.10^{23}/22\,400.$$

Si la partie non uniforme de la surface de l'iodure de cadmium utilisé représente plus de 10 % de la surface totale, par contre, pour les autres adsorbants, elle est suffisamment faible pour nous autoriser à utiliser l'égalité précédente. Connaissant la valeur de σ_{B_1} (Kr/X) [*cf.* [3] et [4]], on peut ainsi calculer σ_{B_1} (NO/X). Les valeurs que l'on trouve sont en Å^2 : 6,2, 6,2, 6,1 et $5{,}9_5$ à 5 % près, pour le graphite, le nitrure de bore, le bromure de cadmium et le chlorure de cadmium respectivement. Ces valeurs de σ_{B_1} tendent à montrer que le point B_1 a la même signification pour tous les adsorbants considérés, et que par conséquent, pour le graphite et le nitrure de bore comme pour les halogénures de cadmium, ce point correspond à la fin du remplissage de la première couche, ce qui justifie le changement de notation indiqué en (*b*).

L'ensemble de nos résultats montre donc que les deux premières marches des isothermes obtenues sur graphite et nitrure de bore doivent effectivement être considérées comme deux sous-marches » au même titre que les « sous-marches » OMNP et PQB_1 des isothermes relatives aux halogénures de cadmium. Ainsi, pour les cinq adsorbants

considérés, la première couche se forme de façon analogue : au-dessous d'une température donnée T_t (2 D), elle subit un seul changement de phase du premier ordre, alors qu'au-delà de cette température, elle se forme en deux étapes qui l'amènent dans un état dense dans lequel la section d'encombrement d'une molécule de NO est d'environ 6 Å². Une telle valeur nous avait semblé initialement excessivement faible; or on calcule qu'elle est précisément de cet ordre [6,6 Å² d'après (5)] dans un plan de densité maximale du cristal normal qui finit par se former à saturation. Comme dans ce dernier, le monoxyde d'azote se trouve dimérisé et disposé presque perpendiculairement aux plans de densité maximale, on doit en conclure qu'une fois complète (au « point » B_1), la première couche est également dimérisée et que les dimères N_2O_2 se trouvent adsorbés en position « debout » ou presque debout.



Isothermes d'adsorption de monoxyde d'azote sur $CdBr_2$. Les températures sont, de gauche à droite : 90,2; 94,6; 95,9; 97,2; 98,5; 99,5 et 101,2 K. Les réseaux d'isothermes correspondants à CdI_2 et $CdCl_2$ présentent des caractéristiques semblables.

ρ : quantité adsorbée rapportée à la quantité V_{B_1} ($Kr/CdBr_2$). Les deux flèches indiquent les ordonnées des points N et B_1 des isothermes relatives au graphite, les quantités adsorbées étant cette fois, rapportées à la quantité V_{B_1} (krypton/graphite).

Polymorphisme bidimensionnel. — Les premiers doubles changements de phase accompagnant la formation d'une couche adsorbée sur une surface homogène ont été observés avec les systèmes krypton/graphite et xénon/graphite (2). Ces systèmes réunissant des conditions exceptionnellement favorables à l'existence de phases bidimensionnelles mobiles, nous avons supposé que le premier changement de phase correspondait au passage de la première couche d'un état « gazeux » 2 D à un état « liquide » 2 D, le second traduisant la solidification de la couche. Les doubles changements de phase se produisant au cours de la formation de la première couche d'adsorption de NO ont certainement une signification autre étant donné qu'ils se produisent sur des surfaces ayant un relief très différent et en particulier sur celles des halogénures de cadmium dont le relief est très accentué et sur lesquelles le krypton et le xénon ne donnent lieu qu'à des changements de phase uniques [*cf.* (6) pour Kr/CdI_2 et (4) pour Kr et Xe/CdI_2, $CdBr_2$ et $CdCl_2$]. Il convient donc de les considérer comme traduisant un polymorphisme bidimensionnel imputable aux propriétés mêmes de NO. Ainsi, le premier changement de phase correspond au passage de la première couche d'un état dilué à un premier état solide, tandis que le deuxième changement de phase amène la couche dans un nouvel état solide qui est l'état final décrit au paragraphe précédent. Dans le premier état solide, la couche a une densité nettement plus faible (de 30 à 40 %) que dans le second état et il est vraisemblable que les molécules s'adsorbent presque « à plat ». La question qui se pose est de savoir dans quelle mesure le film se trouve alors dimérisé.

Signalons que A. Enault et Y. Larher (C. E. N., Saclay) ont mis en évidence sur $NiCl_2$, $FeCl_2$ et PbI_2, des réseaux d'isothermes d'adsorption de NO présentant les mêmes caractéristiques que ceux que nous venons de décrire (7).

Le présent travail a été réalisé dans le cadre de l'Action Thématique Programmée « Surface » D 8101 du C. N. R .S.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

(1) M. Matecki, *Thèse 3e cycle*, Nancy, 1970; M. Matecki, A. Thomy et X. Duval, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1485 et 274, série C, 1972, p. 15.
(2) A. Thomy, *Thèse*, Nancy, 1968.
(3) A. Thomy, J. Regnier, J. Menaucourt et X. Duval, *J. Crystal Growth*, 13/14, 1972, p. 159.
(4) Y. Larher, *Thèse*, Orsay, 1970.
(5) W. J. Dulmage, E. A. Meyers et W. N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 760.
(6) A. Thomy, *Thèse 3e cycle*, Nancy, 1959.
(7) A. Enault et Y. Larher, Communication personnelle.

Centre de Cinétique physique et chimique
du C. N. R. S.,
route de Vandœuvre,
54600 *Villers-Nancy*.

POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de dosage du dioxyde d'azote présent dans les atmosphères polluées, dérivée de la méthode de Griess-Saltzman.* Note (*) de MM. **Jacques Alary**, **Pierre Bourbon**, **Paul Chovin**, Mlle **Claudie Delaunay**, MM. **Jean Esclassan** et **Jean-Claude Lepert**, transmise par M. Henri Moureu.

Le dioxyde d'azote NO_2, présent dans l'atmosphère en tant que polluant, peut être retenu quantitativement sur filtres imprégnés de tri-éthanolamine. Les filtres peuvent être traités ultérieurement par un réactif de Griess-Saltzman modifié dont la teinte est mesurée au spectrophotomètre. La stœchiométrie de la réaction dépend de la quantité de NO_2 retenue par le filtre.

Parmi les polluants que l'atmosphère des villes est susceptible de renfermer, les oxydes d'azote — soit le monoxyde NO et le dioxyde NO_2 — préoccupent à juste titre les hygiénistes, d'une part parce qu'ils sont émis à la fois par les sources thermiques fixes et par les moteurs des véhicules automobiles, et d'autre part en raison du fait que leur présence dans l'atmosphère semble se traduire par une élévation de la sensibilité des citadins aux affections pulmonaires, qu'elles aient pour origine les autres polluants ou toute autre cause.

Il devient donc de plus en plus nécessaire d'être renseigné sur les teneurs de l'air en ces polluants, et nombreux sont les organismes municipaux, universitaires ou autres, qui ont entrepris systématiquement de tels dosages. La tendance actuelle est d'avoir recours à des méthodes physicochimiques automatiques, telle que la chimiluminescence, mais les méthodes anciennes, purement chimiques, n'ont pas perdu leur intérêt, loin de là. Elles permettent en effet de faire des sondages chaque fois que l'on veut savoir si un véritable problème de pollution se pose, sans que l'on ait besoin d'avoir recours, pour autant, à un appareillage dispendieux. Cependant, la méthode la plus utilisée, mettant en œuvre la réaction dite de Griess-Saltzman, qui permet de doser le NO_2, n'est pas sans présenter certains inconvénients.

Il s'agit là, dans la mise en œuvre pratique du procédé, d'une réaction entre un gaz et un liquide qu'il est parfois malaisé de conduire sur le terrain si l'on ne dispose pas d'un laboratoire mobile spécialement aménagé. En outre, sa stœchiométrie est variable, c'est-à-dire que le rapport des ions NO_2^- formés au cours de la réaction (et engagée ensuite dans la synthèse d'un colorant azoïque dosé par colorimétrie) au NO_2 gaz qui a traversé le réactif, dépend pour un volume donné de celui-ci et un débit gazeux fixé, de la concentration du NO_2 dans l'air à analyser. La stœchiométrie s'approche de l'unité pour les très faibles concentrations et s'abaisse lorsque la concentration augmente, pour tendre vers une limite qui varie selon les auteurs, mais que les travaux les plus récents situent aux alentours de 0,7-0,8. Elle peut même s'abaisser jusqu'à 0,5 pour des valeurs très élevées de la concentration en NO_2 (1). En fait, si l'on se rapporte à l'équation de dismutation grâce à laquelle les ions NO_2^- prennent naissance, on voit que la stœchiométrie devrait n'être que de 0,5 :

$$2\,NO_2 + 2\,OH^- \rightarrow NO_2^- + NO_3^- + H_2O.$$

Deux d'entre nous ont proposé récemment une explication à cette anomalie (2), anomalie qui reste gênante si la concentration de l'atmosphère en NO_2 gaz varie pendant le prélèvement dans des limites telles que la stœchiométrie varie également : on ne sait plus

du tout quel coefficient il convient d'appliquer et les résultats obtenus sont entachés d'une large incertitude.

Pour toutes ces raisons, nous avons pensé qu'il serait d'un intérêt certain de disposer d'une méthode qui jouirait des deux avantages suivants : d'une part, possibilité de piéger le NO_2 à doser sur un support sec, qui pourrait être ensuite expédié, par exemple par la poste, au laboratoire de traitement, d'autre part, sécurité dans la valeur du coefficient de stœchiométrie à adopter. Une récente publication de Levaggi, Siu et Feldstein (3) nous a fourni le point de départ du travail présenté dans cette Note : selon ces auteurs, le NO_2 contenu dans l'air est quantitativement arrêté par la triéthanolamine, soit en solution aqueuse dans un barboteur, soit répartie sur un support du type de ceux employés en chromatographie en phase gazeuse. Nous avons vérifié qu'en filtrant l'air au travers d'un filtre convenablement imprégné de triéthanolamine, le NO_2 était effectivement arrêté. La liaison entre le NO_2 et la base est suffisamment labile pour que le NO_2 ainsi retenu, mis au contact d'une solution d'acide sulfanilique par simple trempage du filtre dans celle-ci, puisse en provoquer la diazotation. Le composé diazonium formé, en réagissant sur une amine non diazotable mais copulable, telle la N-(α naphtyl) éthylènediamine, conduit à un colorant azoïque dont la densité optique peut être mesurée à 550 nm par un photocolorimètre.

Le mode opératoire, qui sera décrit en détail dans un autre recueil, repose sur les considérations suivantes :

— L'introduction dans le réactif de Saltzman de la triéthanolamine imprégnant les filtres modifie l'intensité de la teinte du colorant obtenu. Quelle que soit l'intensité initiale (ou, ce qui revient au même, quelle que soit la quantité de NO_2 retenue par le filtre), la pente des courbes de la densité optique en fonction de la quantité de triéthanolamine ajoutée est — au voisinage de celle qui correspond à ce que peuvent retenir les filtres imprégnés — trop prononcée pour que puisse être négligée l'erreur qui résulterait des variations inévitables du taux d'imprégnation des filtres par la base.

— Pour pallier cet inconvénient, on peut tamponner la solution en fin de réaction pour ramener son pH à celui qu'aurait un réactif de Saltzman normal, sans triéthanolamine. Mais une autre solution résulte du fait que les courbes de variation de la densité optique des solutions du colorant formé, quelle que soit sa concentration, tendent toutes vers un palier horizontal en fonction du pH, pour les valeurs de celui-ci inférieures à 1,3. Il suffit donc de concevoir une formule de réactif telle que, par incorporation préalable d'une certaine quantité d'un acide fort, par exemple, d'acide phosphorique, à la solution d'acide sulfanilique, on soit assuré que le pH final soit en dessous de cette valeur lorsque tous les réactifs auront été mis en présence les uns des autres.

— Toutes autres conditions restant inchangées, la densité optique du réactif, pour un volume donné de celui-ci, par exemple 100 cm^3, n'est alors fonction que de la seule quantité intrinsèque de NO_2 retenue par le filtre.

— La stœchiométrie dépend de la masse m de NO_2 fixée sur le filtre. Elle est constante et égale à l'unité tant que m, ou ce qui revient au même tant que la masse m' des ions NO_2^- mesurée par la coloration conférée au réactif reste inférieure à 27,5 µg. En revanche, elle s'abaisse à 0,84 pour toute valeur de m supérieure à 35,5 µg, ou, ce qui revient au même, pour toute valeur de m' supérieure à 29,5 µg. Pour les valeurs de m' comprises entre 27,5 et 29,5 µg, S varie et l'on peut, en première approximation, adopter $S = 3{,}20 - 0{,}08\, m'$ en admettant que la variation est linéaire.

Au-delà de $m > 71{,}5\ \mu g$, il faut procéder à une dilution avec du réactif vierge car la loi de Beer-Lambert ne s'applique plus.

– L'étalonnage des solutions peut alors se faire au moyen du nitrite de sodium. On introduira dans les calculs soit le coefficient 1, soit le coefficient 0,84, selon les cas, c'est-à-dire selon la valeur de la masse m' de NO_2^- mesurée.

– La durée de conservation du NO_2 dans un filtre imprégné de triéthanolamine et conservé dans un récipient clos est supérieure à deux semaines, ce qui est largement suffisant pour les besoins de la pratique courante.

En conclusion, la méthode que nous préconisons présente les avantages de celle de Griess-Saltzman sans en avoir les inconvénients. Sa mise en œuvre en routine à Toulouse, dans la région de Lacq et à Fos-sur-Mer, s'est révélée simple et pratique et a déjà fourni d'intéressants résultats. Dans un proche avenir, elle sera appliquée à Paris.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

(1) J. Esclassan, dans *Aspects analytiques de la détermination de* NO et NO_2 *en pollution atmosphérique* (*Thèse de Doctorat en Pharmacie*, Université Paul Sabatier, Unité d'Étude et de Recherche des Sciences, pharmaceutiques, Toulouse, 1973).

(2) P. Chovin et Cl. Delaunay, *Comptes rendus*, 278, série D, 1974, p. 137.

(3) D. A. Levaggi, W. Siu et M. Feldstein, *J. Air Poll. Control Ass.*, 23, 1973, p. 30.

Institut National de la Santé
et de la Recherche médicale,
Pollution atmosphérique U 57,
31320 *Vigoulet-Auzil,*
près Toulouse

et

Laboratoire Central
de la Préfecture de Police,
39 *bis, rue de Dantzig,*
75015 *Paris.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Conditions d'emploi de l'approximation de l'état quasi-stationnaire : cas du réacteur fermé.* Note (*) de M. **Guy-Marie Côme**, transmise par M. Jean Barriol.

On démontre qu'une réaction ne peut pas conduire à une explosion par processus de branchement, si tous les facteurs nets de branchement sont négatifs. Lorsque cette condition suffisante est vérifiée, on peut établir une formule simple donnant la période d'induction τ de la réaction. τ dépend de la précision de calcul demandée, ainsi que de la plus petite valeur absolue des facteurs nets de branchement.

L'approximation de l'état quasi stationnaire (en abrégé A. E. Q. S.) pour les intermédiaires très réactifs est une technique de calcul d'emploi constant en cinétique chimique [1]. La signification mathématique de l'A. E. Q. S. a été explicitée en ayant recours à la méthode des perturbations singulières [2], mais il n'a pas été établi de conditions générales d'emploi de cette approximation, sauf dans des cas simples. L'objectif de cette Note est de proposer une formule de calcul d'une période d'induction, pour une réaction se déroulant en réacteur fermé isotherme.

1. Mécanisme réactionnel. — On considère dans le réacteur deux catégories d'espèces chimiques : les espèces peu réactives (par exemple moléculaires) désignées par Y_1, $Y_2, \ldots, Y_m$ ou formellement par Y, et les intermédiaires très réactifs ou centres actifs [1] (par exemple radicaux libres) X_1, $X_2, \ldots, X_n$ ou formellement X.

Un mécanisme réactionnel ne faisant intervenir que des processus élémentaires d'ordre 1 par rapport aux centres actifs s'écrit :

(*a'*)	$Y \rightarrow X$
(*a''*)	$Y \rightarrow 2X$
(*p*)	$X+(Y) \rightarrow X+(Y)$
(*b*)	$X+(Y) \rightarrow 2X$
(*t*)	$X+(Y) \rightarrow Y+(Y)$

La notation (Y) indique qu'une espèce Y peut ou non participer au processus élémentaire. On reconnaît dans ce mécanisme, dans le cas où X est un radical libre, des processus d'amorçage, de propagation, de branchement et de terminaison « linéaire ». Seuls manquent donc les processus de terminaison « quadratique » du type $2X \rightarrow Y$.

On peut admettre que, si la période d'induction est suffisamment courte, les valeurs des concentrations $y_1, y_2, \ldots, y_m$ resteront sensiblement égales aux valeurs initiales. Il est donc possible d'utiliser des constantes de vitesse « apparentes », produits des constantes de vitesse vraies des processus élémentaires par la concentration initiale de l'espèce Y intervenant dans le processus considéré. Les constantes « apparentes » ainsi obtenues sont indiquées entre parenthèses à côté du processus élémentaire correspondant.

2. Lois de vitesse. — Désignons par x_i la concentration de l'intermédiaire X_i à l'instant t et soit $x = \sum_{i=1}^{n} x_i$ la concentration totale en centres actifs.

L'évolution des concentrations x_i pendant la période d'induction est régie par le système différentiel suivant, à conditions initiales :

$$\text{(A)} \qquad \frac{dx_i}{dt} = a_i + \sum_{j=1}^{n} \beta_{ij} x_j, \qquad x_i(0) = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, n).$$

Il vient, par sommation sur l'indice i :

$$\text{(A')} \qquad \frac{dx}{dt} = a + \sum_{j=1}^{n} \varphi_j x_j,$$

où

$$a = \sum_{i=1}^{n} (a'_i + a''_i)$$

et

$$\varphi_j = \sum_{i=1}^{n} \beta_{ij} = b_j - t_j,$$

a est la vitesse globale d'amorçage et φ_j est un facteur net de branchement.

Introduisons la matrice B :

$$B = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \ldots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \ldots & \beta_{2n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \beta_{n1} & \beta_{n2} & \ldots & \beta_{nn} \end{bmatrix}.$$

Les solutions de (A) s'écrivent :

$$x_i(t) = x_i(\infty) - \sum_{k=1}^{n} C_k \gamma_{ik} e^{\delta_k t},$$

où les δ_k sont les valeurs propres de la matrice B, les γ_{ik} les composantes des vecteurs propres correspondants et les C_k des constantes telles que la solution vérifie les conditions initiales données. On a supposé que toutes les valeurs propres étaient distinctes et réelles, sinon on observerait des variations non monotones ou des oscillations.

Étant donné une valeur propre quelconque δ de la matrice B, le théorème de Hadamard-Gerschgorin ([3]) établit qu'il existe au moins une ligne de cette matrice telle que

$$|\beta_{kk} - \delta| \leq \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{n} |\beta_{jk}|.$$

La signification physique des coefficients de B implique

$$\beta_{kk} \leqq 0, \qquad \beta_{jk} \geqq 0 \qquad \text{pour} \quad j \neq k.$$

Il en résulte que

$$\delta \leqq \beta_{kk} + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{n} \beta_{jk} = \varphi_k.$$

Cette condition doit être réalisée *au moins* pour une certaine ligne de la matrice et il s'ensuit qu'une condition suffisante pour qu'il n'existe aucune valeur propre positive de la matrice B s'écrit :

$$\varphi_k < 0 \qquad (k = 1, 2, \ldots, n).$$

Ainsi, *une réaction dont tous les facteurs nets de branchement sont négatifs ne peut pas conduire à une explosion* par croissance exponentielle des concentrations des centres actifs, due aux processus de branchement.

Il peut cependant arriver que *certains* facteurs nets de branchement soient positifs sans qu'il en résulte une réaction explosive.

3. Période d'induction. — Introduisons la grandeur d'écart « global » :

$$\alpha(t) = x(\infty) - x(t) = \sum_{k=1}^{n} \gamma_k C_k e^{\delta_k t},$$

où

$$\gamma_k = \sum_{i=1}^{n} \gamma_{ik}.$$

Posons

$$\varphi = \sup_k \varphi_k.$$

Étant donné que $\varphi_k \leqq 0$, quel que soit k, il en résulte que

$$|\varphi| = \inf_k |\varphi_k|.$$

Considérons la loi de vitesse approchée obtenue en remplaçant φ_k par φ, on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\text{(A'')} \qquad \frac{dx}{dt} = a + \varphi \tilde{x}, \qquad \tilde{x}(0) = 0.$$

On peut alors définir une nouvelle grandeur d'écart :

$$\tilde{\alpha}(t) = \tilde{x}(\infty) - \tilde{x}(t) = -\frac{a}{\varphi} e^{\varphi t}.$$

Formons le rapport $[\alpha(t)/\tilde{\alpha}(t)]\,[x(\infty)/\tilde{x}(\infty)]$ et étudions sa limite lorsque $t \to +\infty$:

$$\frac{\alpha(t)}{\tilde{\alpha}(t)} \frac{\tilde{x}(\infty)}{x(\infty)} = -\frac{\tilde{x}(\infty)}{x(\infty)} \sum_{k=1}^{n} \frac{\varphi \gamma_k C_k}{a} e^{(\delta_k - \varphi)t}.$$

Or, nous avons montré que $\delta_k < \varphi_k$, soit $\delta_k < \varphi$, d'après la définition de φ.
Par conséquent, lorsque $t \to +\infty$, le rapport

$$\frac{\alpha(t)}{\tilde{\alpha}(t)} \frac{\tilde{x}(\infty)}{x(\infty)} \to 0,$$

et par suite, pour t suffisamment grand, l'inégalité suivante est vérifiée :

$$\frac{|\alpha(t)|}{x(\infty)} < \frac{\tilde{\alpha}(t)}{\tilde{x}(\infty)}.$$

Nous définirons la période d'induction τ de la manière suivante : étant donné un nombre positif arbitrairement petit ε, il est possible de trouver τ tel que $t > \tau$ entraîne

$$\frac{|x(\infty)-x(t)|}{x(\infty)} < \varepsilon.$$

D'après l'inégalité précédente, ceci est vérifiée si

$$\frac{\tilde{\alpha}(t)}{\tilde{x}(\infty)} < \varepsilon.$$

Soit

$$e^{\varphi t} < \varepsilon,$$

d'où l'expression de τ :

$$\tau = -\frac{\ln \varepsilon}{|\varphi|}.$$

CONCLUSION. — On remarque que la période d'induction est relativement peu sensible à la précision ε demandée. Elle est d'autant plus forte que la quantité $|\varphi|$ est plus petite, c'est-à-dire lorsqu'il existe des constantes de terminaison faibles, toutes choses égales par ailleurs.

Nous généraliserons prochainement ce résultat dans le cas de réactions comportant des terminaisons « quadratiques » (du type $2\,X \rightarrow Y$). Nous étendrons également la théorie aux réacteurs ouverts dynamiques.

(*) Séance du 2 janvier 1974.

(1) M. BOUDART, *Kinetics of chemical processes*, Prentice Hall, 1968.
(2) J. R. BOWEN, A. ACRIVOS et A. K. OPPENHEIM, *Chem. Eng. Sci.*, 18, 1963, p. 177.
(3) *Cf.* par exemple : J. LEGRAS, *Précis d'analyse numérique*, Dunod, Paris, 1963.

I. N. P. et Université I de Nancy,
Laboratoire de Cinétique appliquée,
E. R. A. n° 136 *du C. N. R. S.,*
E. N. S. I. C., 1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy-Cedex.*

CATALYSE. — *Hydrogénation de l'éthylène au contact de l'alumine pure.* Note (*) de
MM. **Gérard-Eugène-Élie Gardes, Gérard Pajonk** et **Stanislas-Jean Teichner**,
présentée par M. Georges Champetier.

L'alumine mise en présence d'un catalyseur nickel-alumine adsorbe de l'hydrogène. Après le retrait et l'isolement du catalyseur, l'éthylène du mélange gazeux hydrogène-éthylène est converti en éthane. La quantité d'éthane formé étant beaucoup plus élevée que la quantité d'hydrogène initialement adsorbé sur l'alumine, il est conclu que la réaction est du type catalytique et non pas une simple addition à l'éthylène de l'hydrogène adsorbé, ayant migré du catalyseur vers l'alumine. Un mécanisme en chaînes est proposé.

Nous avons montré dans la Note précédente [1] qu'un aérogel d'alumine pure, ayant été au préalable en contact avec un catalyseur aérogel nickel-alumine à 300°C en présence d'hydrogène, est ensuite capable d'hydrogéner l'éthylène en éthane à la température ambiante, après que le catalyseur ait été soustrait et isolé du système réactionnel. Comme cette réaction ne se produit pas avec l'alumine soumise à l'action de l'hydrogène mais en l'absence du catalyseur, il a été conclu que l'aptitude à hydrogéner l'éthylène est conférée à l'alumine par l'hydrogène adsorbé ayant migré sur l'alumine depuis le nickel du catalyseur. Les résultats concernant les quantités d'éthane formé et d'hydrogène adsorbé au préalable sur l'alumine sont donnés dans la présente Note.

La quantité d'hydrogène adsorbé par l'alumine a été déterminée sur le mélange contenant 30 mg de catalyseur (rapport Ni/Al égal à 2/5) et 1 g d'alumine. Connaissant les quantités d'hydrogène adsorbé sur le catalyseur seul il a été possible de déterminer que sous 760 Torr d'hydrogène 1 g d'alumine du mélange adsorbe pour sa part, réversiblement, 2,5 cm^3 de H_2 à 300°C, 1,3 cm^3 à 110°C et 0,5 cm^3 à 25°C. Aucune adsorption d'hydrogène aux températures précédentes n'a été décelée par l'alumine seule.

La réaction d'hydrogénation d'éthylène a été réalisée dans un dispositif analogue à celui déjà décrit [1], qui permet de soustraire le catalyseur après le traitement par l'hydrogène à 300°C pendant 13 h et à 110°C pendant 8 h, ne laissant ensuite dans l'enceinte réactionnelle que l'alumine seule en présence de 700 Torr environ d'hydrogène. L'introduction de 50 cm^3 d'éthylène conduit alors, à 110°C, à la formation de 45 cm^3 d'éthane (détermination chromatographique) en 24 h environ. Le réacteur est alors balayé par un courant d'hydrogène à 110°C et il est introduit à nouveau 50 cm^3 d'éthylène. Aucune formation d'éthane ne peut plus alors être détectée.

Ces essais démontrent que la quantité d'éthane formé dans le premier essai (45 cm^3), n'est pas en relation directe avec la quantité d'hydrogène susceptible de migrer au préalable du catalyseur vers l'alumine (1,3 cm^3). L'absence de la réaction d'hydrogénation d'éthylène lors du deuxième essai indique que l'alumine n'est pas catalyseur par elle-même (et que notamment il n'y a pas eu de migration de nickel sur l'alumine depuis le catalyseur) et que cette absence d'activité doit être reliée à la consommation, par la première réaction, de l'hydrogène initialement adsorbé.

Si après le traitement de l'alumine par l'hydrogène en présence du catalyseur à 300 et 110°C, le catalyseur est ensuite soustrait et isolé et le réacteur balayé par un courant d'hélium ou d'azote, l'introduction en statique dans l'hélium ou l'azote, à 110°C, de 50 cm^3 d'éthylène ne conduit à aucune quantité détectable d'éthane. Une réaction de simple addition d'hydrogène adsorbé à l'éthylène, en l'absence d'hydrogène moléculaire, aurait dû produire

(au maximum) 1,3 cm^3 d'éthane. Lorsque, par contre, le même type de balayage du réacteur est réalisé par l'hydrogène, suivi d'une introduction de 50 cm^3 d'éthylène, 17 cm^3 d'éthane sont formés après 20 h de réaction environ. Ces essais démontrent ainsi que la présence d'hydrogène moléculaire est nécessaire pour la réaction d'hydrogénation, tout comme celle de l'hydrogène adsorbé sur l'alumine. En effet, si après le traitement habituel de l'alumine par H_2 en présence du catalyseur, l'alumine isolée du catalyseur est évacuée à 110°C pendant 2 h environ, puis le mélange d'hydrogène et d'éthylène est introduit, une quantité négligeable d'éthane est formée après 20 h de contact. Enfin, l'aérogel d'alumine traité par H_2 de la manière habituelle mais en l'absence de catalyseur est totalement inactif à 110°C et ne devient efficace dans l'hydrogénation d'éthylène (50 cm^3) qu'à 300°C, où 37 cm^3 d'éthane sont formés en 5 h. Mais cette réaction peut être rapprochée de l'activité conventionnelle de l'alumine dans l'hydrogénation lorsque la température est suffisamment élevée [(2), (3)].

Une exigence simultanée, en vue de la réaction d'hydrogénation, de la présence de l'hydrogène adsorbé sur l'alumine (probablement sous forme dissociée) et de l'hydrogène moléculaire laisse envisager la possibilité d'une réaction en chaînes en phase adsorbée (4). Les essais suivants semblent renforcer cette hypothèse.

L'alumine est traitée sous hydrogène de la manière habituelle. A 110°C après 30 mn de réaction, alors que 0,1 cm^3 d'éthane sont déjà formés, 0,5 cm^3 de monoxyde d'azote NO sont introduits dans le mélange réactionnel. Au bout de 24 h de réaction il n'a été formé, en tout, que 0,2 cm^3 d'éthane, au lieu de 45 cm^3, en l'absence de NO qui est connu comme un capteur de chaînes. Les équations réactionnelles traduisant ce phénomène de catalyse pourraient être les suivantes (4) :

Réaction initiale :

$$H_{2(g)\,\text{nickel}} \rightarrow 2\,H_{(ads)\,\text{alumine}};$$

Réactions de propagation :

$$C_2H_{4_{(ads\ ou\ g)}} + H_{(ads)} \rightarrow C_2H_{5_{(ads)}},$$

$$C_2H_{5_{(ads)}} + H_{2_{(g)}} \rightarrow C_2H_{6_{(g)}} + H_{(ads)};$$

Réaction terminale :

$$C_2H_{5_{(ads)}} + H_{(ads)} \rightarrow C_2H_{6_{(g)}}.$$

Une tentative de mettre en évidence les radicaux C_2H_5, au moyen du miroir de zinc de Paneth, a échoué mais a apporté des compléments en faveur de la réaction en chaînes. Comme les radicaux se trouvent probablement en phase adsorbée il a été réalisé un mélange de poudre fine de zinc et d'aérogel d'alumine qui, après avoir été évacué à 320°C, a été traité par H_2, en présence du catalyseur nickel-alumine, de la manière habituelle. Puis le catalyseur a été soustrait et isolé et 50 cm^3 d'éthylène introduit ont été entièrement transformés en éthane à 110°C en 4 h. Pendant toute la durée de la réaction une partie des tubulures extérieures du réacteur a été chauffée à 450°C afin de décomposer, sous forme de miroir, le zinc diéthyle susceptible de se former en présence de radicaux éthyle. A la fin de l'expérience il n'a cependant pas été possible de déceler la présence d'un miroir métallique. Mais le même mélange zinc-alumine présente la même activité catalytique lorsqu'il est traité au préalable par H_2, mais en l'absence de catalyseur nickel-alumine et

sans qu'il soit possible de détecter un miroir de zinc. Le monoxyde d'azote n'a alors aucune action inhibitrice sur cette réaction ce qui semble montrer que l'hydrogénation d'éthylène sur le mélange zinc-alumine est une réaction associative conventionnelle et non pas radicalaire et elle l'emporte, du fait de la grande activité du mélange zinc-alumine, sur la réaction radicalaire éventuelle qui pourrait se produire sur l'alumine contenant du zinc, traitée par H_2 en présence du catalyseur. Comme ni la poudre de zinc seule, ni l'alumine seule, traités par H_2 en l'absence du catalyseur ne sont actifs à 110°C dans l'hydrogénation d'éthylène, il est probable que la réaction catalysée par le mélange zinc-alumine est due à la couche de ZnO formée par réduction superficielle de l'alumine par le zinc, comme semblent l'indiquer les mesures des pertes diélectriques dans une cavité RPE. Enfin, la réaction d'hydrogénation d'éthylène à 300°C en présence d'alumine traitée par H_2 en l'absence du catalyseur n'est pas inhibée non plus par le monoxyde d'azote.

Ainsi, aussi bien l'oxyde de zinc à 110°C que l'alumine à 300°C sont des catalyseurs conventionnels de la réaction qui est du type associatif, alors que l'hydrogénation d'éthylène à 110°C sur l'alumine ayant adsorbé de l'hydrogène aux dépens du catalyseur, étant inhibée par NO, semble bien être une réaction radicalaire.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

(1) G. E. E. Gardes, G. Pajonk et S. J. Teichner, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 191.
(2) S. G. Hindin et S. W. Weller, *Adv. in Catal.*, 9, 1957, p. 70.
(3) P. Hilaire, Rapport C. E. A. n° 2260, 1963.
(4) N. N. Semenov, *Some problems in chemical kinetics and reactivity*, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1959.

Laboratoire de Thermodynamique
et Cinétique chimiques,
Université Claude Bernard,
Lyon I,
43, *boul. du* 11-*novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CATALYSE. — *Conductivité électrique des phases actives dans les catalyseurs de déshydrogénation à base d'oxyde de chrome additionnés d'alcalins.* Note (*) de M. **P.-Henri Duvigneaud**, Mme **Jacqueline Masson** et M. **Bernard Delmon**, transmise par M. Marcel Prettre.

Des mesures sur Al_2O_3-Cr_2O_3 (à 7,5 % mol Cr_2O_3 additionnés de 2,5 % mol d'oxyde alcalin Me_2O) montrent une augmentation progressive de la conductivité électrique dans l'ordre : pur < Li_2O < Na_2O < (K_2O, Rb_2O ou Cs_2O). Pour la conductivité, comme pour l'activité catalytique en déshydrogénation et pour les autres propriétés physiques, le potassium, le rubidium et le césium se comportent de manière nettement différente des autres alcalins.

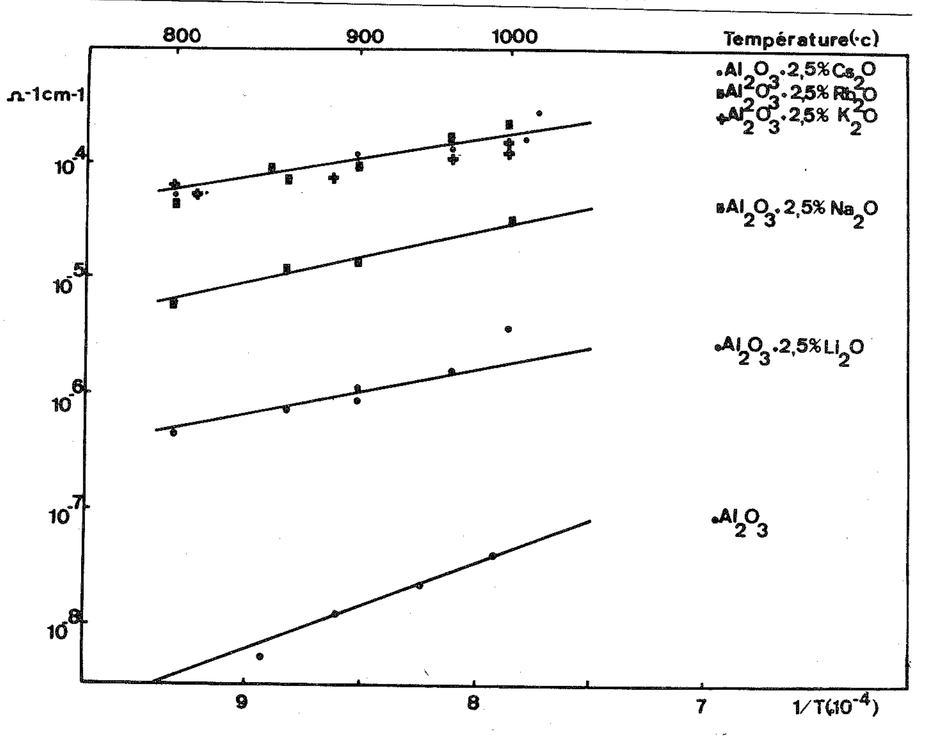
Des travaux antérieurs portant sur des solutions solides Al_2O_3-Cr_2O_3 (à 7,5 % mol de Cr_2O_3) additionnées d'oxydes alcalins [(1), (2)] avaient fait ressortir un parallélisme étroit entre l'activité catalytique intrinsèque (c'est-à-dire par unité de surface) en déshydrogénation de l'isobutane et diverses propriétés physiques. L'addition d'une première catégorie d'oxydes alcalins, comprenant Li_2O et Na_2O, n'amène pratiquement aucune modification par rapport au système Al_2O_3-Cr_2O_3 pur. L'addition des oxydes de la deuxième catégorie (K_2O, Rb_2O et Cs_2O) conduit, au point de vue catalytique, à une augmentation importante de l'activité et à une diminution de la stabilité; contrairement au premier cas, la phase α est absente, la présence de phases de type θ se renforce, la raie RPE β_N s'affaiblit au profit d'une raie β_W, et il y a augmentation très sensible de la surface spécifique.

Ces résultats, complétés récemment par une étude de l'influence de la valence et du rayon ionique des additifs sur la structure et l'activité catalytique du système Al_2O_3-Cr_2O_3 (3), permettent de confirmer que l'activité deshydrogénante est due à des ions Cr^{3+} en coordination tétraédrique ou, à tout le moins, inférieure à 8. Le rôle des additifs favorables à l'activité est double : ils favorisent les phases de transition où des coordinations inférieures à 8 sont structuralement possibles et ils permettent, lors de la régénération du catalyseur, l'apparition d'ions Cr^{6+} qui, en présence des réactifs, se réduisent en Cr^{3+} incomplètement coordonnés et très actifs.

L'addition des impuretés hétérovalentes que constituent les alcalins dans le système Al_2O_3-Cr_2O_3 peut modifier les défauts du réseau (défauts ponctuel, coordination, état d'oxydation de l'ion chrome). Il était intéressant de chercher si la conductivité électrique permettrait de déceler des différences dans l'action des divers alcalins, bien qu'il s'agisse d'additifs de valence identique. Ces éventuelles différences devaient en effet permettre de distinguer les phénomènes qui sont liés à une simple compensation électronique, des modifications structurales que l'introduction d'un ion étranger peut induire.

Les échantillons utilisés sont identiques à ceux de la série calcinée à 1 050°C utilisés antérieurement [(1), (2)]. Ils étaient comprimés sous forme de pastilles de 12 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Chaque pastille était placée entre des électrodes polies en Pt-Rh 10 % et placées dans l'électroconductimètre [(4), (5)]. Le système de mesure était un pont de résistance « Philips » (1 000 Hz). L'échantillon était maintenu à 800°C pendant 2 h, temps au bout duquel sa résistance était stable. Les variations de la résistance entre 800 et 1 000°C étaient ensuite mesurées.

La figure indique une augmentation très importante de conductivité dans l'ordre : pur < Li_2O < Na_2O < (K_2O, Rb_2O ou Cs_2O). Les valeurs obtenues avec les additifs catalytiquement favorables (K, Rb, Cs) sont pratiquement identiques.



Conductivité électrique des catalyseurs Al_2O_3 à 7,5 % Cr_2O_3, dopés par des promoteurs alcalins (température de décomposition : 1 050°C).

Le tableau permet de comparer les conductivités (à 900°C) avec les propriétés déterminées antérieurement pour les divers échantillons. Le tableau indique que, comme les autres propriétés, la conductivité permet de classer les alcalins en deux catégories, Li et Na d'une part, K, Rb et Cs d'autre part.

TABLEAU

Dope	Phase	Raie RPE Prépondérante	Activité initiale intrinsèque	Concentration Cr^{6+} (unit. arbitr.)	Conductivité 900°C ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)
Pur.......	$\alpha + \theta$	β_N	0,21	0,05	$0,13.10^{-6}$
Li_2O......	$\alpha + \theta$	β_N	0,26	0,00	$0,10.10^{-5}$
Na_2O.....	$\alpha + \theta$	β_N	0,26	0,21	$0,14.10^{-4}$
K_2O......	θ	β_W	0,54	0,76	$0,11.10^{-3}$
Rb_2O.....	θ	β_W	0,50	0,85	$0,11.10^{-3}$
Cs_2O......	θ	β_W	0,73	0,71	$0,11.10^{-3}$

En reprenant l'hypothèse de I. V. Nicolescu d'une semi-conductivité p dans le système Al_2O_3-Cr_2O_3 ([5]), tous les alcalins doivent conduire à une augmentation semblable de la densité de porteurs de charge, si ceux-ci sont dus à un équilibre entre les ions M^+ inclus dans le réseau et les ions Cr^{6+} (ou les espèces électriquement équivalentes, par exemple $Cr^{3+} + 3p$, p représentant un trou) créés par l'introduction de ces derniers. Ceci explique qu'il y a toujours augmentation de conductivité en présence d'alcalins.

Mais ceci n'explique pas les différences dans l'intensité des effets observés. La plus grande conductivité observée avec les alcalins de la deuxième catégorie peut provenir, soit d'une plus grande densité de porteurs de charge, soit d'une plus grande mobilité. En fait, les valeurs élevées de la conductivité en présence de la deuxième catégorie d'additifs sont à rapprocher de la teneur plus élevée des catalyseurs correspondants en phases de transition, effet tout à fait similaire à celui que l'on observe sur les alumines pures ([6]).

L'hypothèse la plus simple serait donc d'admettre que l'augmentation de conductivité est principalement due à la mobilité plus grande des lacunes électroniques dans les phases de transition.

L'explication n'est toutefois peut-être pas complète, car des études du facteur de structure ([7]) des plans (400) et (440) de γ-Al_2O_3 semblent montrer que le potassium peut se substituer à Al^{3+} en position octaédrique, ce qui introduit dans le réseau des distorsions supplémentaires qui pourraient également favoriser la mobilité. Il est par ailleurs possible que l'on doive admettre la contribution d'autres espèces chargées que les lacunes électroniques à la conductivité globale des catalyseurs.

La corrélation indiquée ci-dessus entre l'activité catalytique et la conductivité, et la discussion qui précède, confirment l'importance de sites non octaédriques pour l'activité catalytique. Le fait que le potassium s'introduit dans les sites octaédriques des phases d'alumine de transition, s'il était vérifié dans le cas de solution solides Al_2O_3-Cr_2O_3, pourrait expliquer l'augmentation du nombre d'ion Cr^{3+} en position non octaédrique, ceux-ci étant en quelque sorte chassés par le potassium. Les résultats présentés ne donnent cependant pas d'indication sur le deuxième effet décelé dans les études antérieures, à savoir, l'apparition de sites superficiels oxydables en Cr^{6+} en présence des additifs favorables à l'activité catalytique.

(*) Séance du 14 janvier 1974.

([1]) Ph. Traynard, J. Masson et B. Delmon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4265-4269.

([2]) J. Masson et B. Delmon, *Catalysis* (*Proc. 5th Int. Cong. Cat.*, J. W. Hightower éd.), North Holland, Amsterdam, 1973, p. 183-194.

([3]) Ph. Traynard, J. Masson et B. Delmon, *Bull. Soc. chim Fr.* (à paraître).

([4]) P. H. Duvigneaud et R. Wollast, *Rev. int. Htes Temp. et Réfr.*, 7, 1970, p. 61-68.

([5]) I. V. Nicolescu, M. Spinzi, M. Gruia, A. Papia, V. Dimitrescu, M. G. Viewig, S. Nowak et H. G. Konnecke, *Rev. Roum. Chim.*, 11, 1966, p. 363-382.

([6]) J. Dethy, *Thèse*, Université de Bruxelles, 1973.

([7]) P. H. Duvigneaud, Journée S. C. B., 15 mars 1973.

P.-H. D. : *Institut de Chimie industrielle,*
Université Libre de Bruxelles,
50, *avenue F.-D.-Roosevelt,*
1050-*Bruxelles, Belgique;*

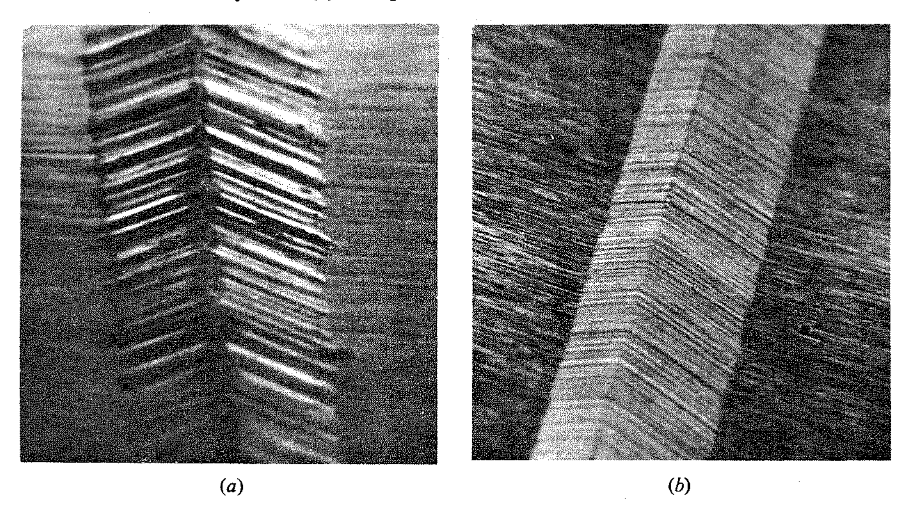
J. M. : *Laboratoire de Chimie générale,*
Université Scientifique et Médicale de Grenoble,
Cedex 53, 38-*Grenoble-Gare;*

B. D. : *Laboratoire de Chimie du Solide*
et de Catalyse,
Université Catholique de Louvain,
Kardinaal Mercierlaan 92,
3030-*Heverlee, Belgique.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de la formation du sillon d'attaque intergranulaire à l'aide de bicristaux orientés d'acier inoxydable.* Note (*) de MM. **Luc Beaunier** et **Michel Froment**, présentée par M. Jean Wyart.

Examen à l'aide de la microscopie électronique à balayage, de la corrosion intergranulaire de bicristaux d'acier inoxydable d'axe de flexion ⟨ 001 ⟩. On montre que les caractéristiques géométriques du sillon d'attaque peuvent être rattachées aux paramètres cristallographiques des joints de grains; on met en évidence le rôle de la désorientation entre les deux cristaux et de l'asymétrie du joint.

L'utilisation de bicristaux permet de dégager le rôle joué par l'organisation cristalline des joints de grains sur la corrosion intergranulaire [(1), (2)]. Dans une Note précédente nous avons décrit les résultats obtenus lors d'une attaque parallèle à l'axe de flexion ⟨ 001 ⟩ de bicristaux d'acier inoxydable (3). La présente Note est consacrée à l'étude de l'attaque intergranulaire dans une direction perpendiculaire à l'axe de flexion ⟨ 001 ⟩, en fonction de l'angle θ de désorientation. Les bicristaux sont préparés à partir d'un alliage contenant 17 % de chrome, 13,5 % de nickel, 0,001 % de carbone et 0,08 % de silicium. L'attaque intergranulaire est effectuée par maintien potentiostatique dans une solution aqueuse d'acide sulfurique (2 N), maintenue à 50°C. Les observations en microscopie électronique à balayage permettent d'atteindre la largeur L, la hauteur H et donc l'angle d'ouverture α du sillon d'attaque formé le long de l'émergence du joint de grains (*fig.* 1).



(*a*) (*b*)

Fig. 1. — Attaque intergranulaire de bicristaux d'acier inoxydable; observation en microscopie électronique à balayage d'une réplique dorée (G × 1600).
(*a*) Bicristal de désorientation θ égale à 37°; joint symétrique.
(*b*) Bicristal de désorientation égale à 60°; joint présentant une asymétrie de 7°.

La courbe 1 de la figure 2 montre l'évolution de L en fonction de l'angle de désorientation θ. On constate une dissymétrie de la courbe par rapport à la valeur de 45°; elle est due à la présence de plans { 100 } proches du joint de grains pour les désorientations voisines de 0°, alors que pour les désorientations atteignant 90° le joint

de grains correspond à un plan { 110 }. On remarque également que seule la macle { 012 }, θ = 53°, présente un fort minimum d'attaque.

L'examen du profil du sillon d'attaque intergranulaire révèle qu'un écart de la position du plan du joint par rapport au plan de symétrie des deux réseaux du bicristal entraîne la formation d'un sillon dissymétrique (*fig.* 1 *b*). Il en résulte que les deux faces du dièdre constituant le sillon doivent correspondre à des plans cristallographiques différents. Si cela n'était pas le cas l'inclinaison du joint par rapport à la surface de l'échantillon, associée à une vitesse de dissolution identique des deux faces, entraînerait une dénivellation au fond du joint. Nous avons alors réalisé l'analyse systématique du profil des sillons d'attaque

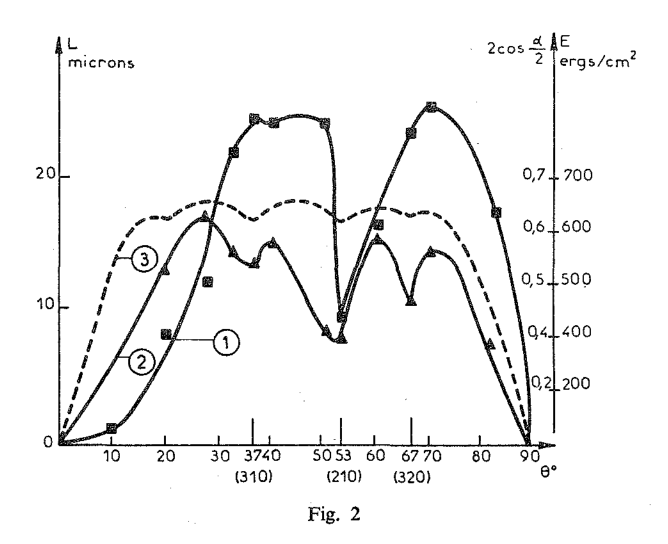


Fig. 2

Courbe 1 : Variation de la largeur L du sillon d'attaque en fonction de l'angle de désorientation θ.

» 2 : Variation du paramètre 2 cos (α/2) en fonction de θ; α est l'angle d'ouverture du sillon d'attaque.

» 3 : Variation de l'énergie libre intergranulaire calculée à 0 K en fonction de θ, dans le cas de l'aluminium, métal cubique à faces centrées ([5]).

intergranulaire, en fonction de la désorientation θ et de l'angle d'asymétrie Φ du joint, au point où il émerge à la surface de l'échantillon ([4]). Dans tous les cas nous avons trouvé que le plan du joint est bissecteur de l'angle dièdre du sillon (*fig.* 3). Par ailleurs les faces du sillon correspondent dans la plupart des cas à des plans d'indices simples : { 011 }, { 012 }, { 023 }, { 034 }. On peut en conclure qu'au cours de l'attaque intergranulaire une anisotropie de la vitesse de dissolution anodique, en fonction de l'orientation cristalline, entraîne l'apparition de facettes d'indices simples. Des mesures directes effectuées dans les mêmes conditions que les attaques intergranulaires, et en exposant successivement des faces de monocristaux, nous ont montré que les plans de type { 0 *kl* } se dissolvaient avec une vitesse nettement plus faible que ceux de type { 001 }. Cette anisotropie de la vitesse de dissolution anodique est d'ailleurs également révélée par la courbe donnant l'évolution de la largeur du sillon d'attaque en fonction de la désorientation (courbe 1,

fig. 2). En effet l'augmentation très lente de l'attaque, lorsque la désorientation tend vers 0°, est probablement liée à l'attaque rapide de la surface des échantillons qui est proche de plans { 001 }. Par contre lorsque la désorientation atteint 90° la surface est un plan { 011 }, de vitesse de dissolution lente, ce qui entraîne la formation de sillons profonds et larges; l'évolution de L est alors rapide au voisinage de la désorientation de 90°.

Ces observations nous conduisent à proposer un mécanisme de formation du sillon intergranulaire. Conformément au schéma de la figure 3 nous considérons quatre vitesses d'attaque : V_S, vitesse d'attaque générale dépendant de la nature du plan cristallographique de la surface; V_J, vitesse d'attaque du joint de grains, V_{F1} et V_{F2} vitesses d'attaque des facettes du sillon intergranulaire. Pour qu'un sillon puisse se former il est nécessaire que $|V_J|$ soit supérieur à $|V_S|$. Par ailleurs le vecteur V_J est étroitement lié à la structure du

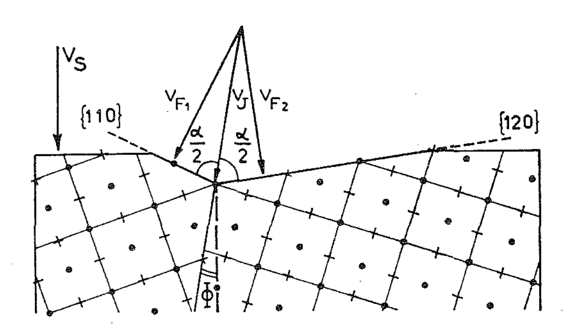


Fig. 3. — Établissement du profil d'équilibre du sillon intergranulaire dans le cas d'un bicristal de désorientation égale à 37°; le joint présente une asymétrie de 8°.

joint de grains et est orienté dans le plan du joint. Dès que l'attaque au niveau du joint a été initiée de nouveaux plans cristallographiques sont mis en contact avec la solution. La vitesse de dissolution d'une facette, V_{F1}, évolue jusqu'à ce qu'un plan dense, de faible vitesse de dissolution, et proche de la surface, soit atteint. La vitesse de dissolution de l'autre facette, $|V_{F2}|$, prend alors une valeur égale à $|V_{F1}|$, mais la nature du plan dense dégagé peut être différente si le joint est asymétrique. Un profil d'équilibre du sillon est donc atteint au bout d'un certain temps; nous avons vérifié que l'angle α d'ouverture du sillon reste constant lorsque la quantité d'électricité ayant traversé le circuit est supérieure à une valeur minimale. Par analogie avec les sillons intergranulaires apparus après attaque thermique on peut admettre qu'au cours de la corrosion intergranulaire l'angle α doit être étroitement lié aux propriétés du joint de grains et en particulier à son énergie. La courbe 2 de la figure 2 donne l'évolution du paramètre 2 cos (α/2) en fonction de l'angle de désorientation θ. Si l'on compare cette courbe 2 à la courbe 1, qui représente l'évolution de la largeur L du sillon en fonction de θ, on constate qu'elle suit beaucoup plus étroitement l'énergie de joint calculée ici dans le cas d'un métal cubique à faces centrées (courbe 3 en pointillé) [1]. En particulier les trois macles { 013 }, θ = 37° – { 012 }, θ = 53° – { 023 }, θ = 67° se distinguent nettement.

En conclusion l'analyse détaillée, grâce à la microscopie électronique à balayage, du profil du sillon apparu après attaque intergranulaire conduit à des données sur l'organisation structurale et sur certaines propriétés des joints de grains.

(*) Séance du 14 janvier 1974.

(1) G. Hasson, J. Y. Boos, I. Herbeuval, M. BisconDi et C. Goux, *Surface Science*, 31, 1972, p. 115.
(2) M. Froment et C. Vignaud, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 165 et 275, série C, 1972, p. 75.
(3) W. Assassa, L. Beaunier, A. Desestret, M. Froment et P. Guiraldenq, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 823.
(4) L. Beaunier, *Thèse* 3e *cycle*, Paris, 1973.
(5) G. Hasson, *Thèse*, Paris, 1972.

Groupe de Recherche n° 4
du C. N. R. S.
(Physique des Liquides et Électrochimie)
associé à l'Université de Paris VI,
Tour 22,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

ÉLECTROCHIMIE. — *Pile de conversion radioélectrochimique*. Note (*) de M. **Gérard Duperray**, Mme **Jeannine Lenoir**, MM. **Jean-Louis Boutaine** et **Charles Eyraud**, transmise par M. Louis Néel.

Dans une technologie particulière, le combustible et le comburant produits par radiolyse peuvent être séparés. Dans ces conditions, le rendement radioélectrochimique d'un générateur est maximal et peut être égal au rendement radiolytique.

Jenin [1] et Groult [2] ont étudié des piles à combustible à mélange hydrogène-oxygène en dehors des limites d'inflammabilité. Les mélanges d'oxydants et de réducteurs obtenus par radiolyse sont particulièrement intéressants car ils permettent de réaliser des générateurs scellés, autonomes et de longue durée.

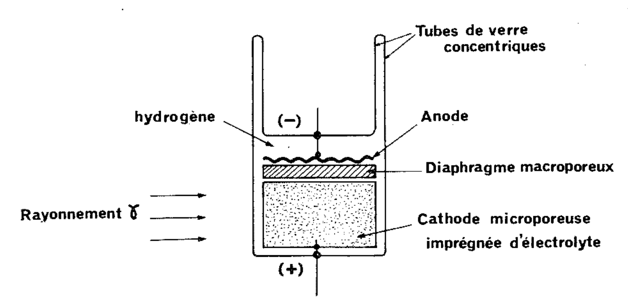


Fig. 1. — Schéma de principe du convertisseur radioélectrochimique.

La sélectivité de chaque électrode est seule responsable d'un comportement anodique ou cathodique. Eyraud et coll. décrivent les caractéristiques électriques de divers générateurs fonctionnant par irradiation de solutions aqueuses basiques [[3], [4], [5]]. Ce système est limité par le rendement radiolytique G_{H_2} voisin de 1,8 [6] et par la difficulté de trouver une électrode à oxygène.

Le problème est simplifié quand la radiolyse produit un combustible gazeux et un oxydant en solution. Par exemple on sait que l'irradiation d'une solution aqueuse ferreuse désaérée produit principalement de l'hydrogène et des ions ferriques avec un rendement $G_{H_2} = 4,1$ [7]. La régénération électrochimique selon les réactions (1) et (2) fournit de l'énergie électrique :

— à la cathode :

$$2\,Fe^{3+} + 2e \rightarrow 2\,Fe^{2+}; \tag{1}$$

— à l'anode :

$$H_2 \rightarrow 2\,H^{+} + 2e. \tag{2}$$

Le graphite est sélectif de la réaction (1), par contre il n'existe pas de catalyseur sélectif de la réaction (2).

L'Union Carbide Corporation [8] propose de placer l'anode à l'interface gaz-solution, tandis que Yeager, Bennett et Allenson [9] séparent les compartiments anodiques et

cathodiques par un diaphragme. Dans tous les cas les électrodes baignent dans l'électrolyte et le rendement radioélectrochimique est faible.

Nous utilisons un électrolyte composé d'une solution de sulfate ferreux 0,1 à 0,5 N dans l'acide sulfurique 0,8 N. Il imprègne les électrodes sans les noyer. La cathode est un tissu de graphite et l'anode est en graphite palladié. Le rapport des volumes apparents de l'anode et de la cathode est inférieur à 1 %. Le volume restant de la cellule est occupé par de l'hydrogène et l'ensemble est scellé.

Dans une première étape les deux électrodes ne sont séparées que par un mince diaphragme en fibre de verre. Sous irradiation la différence de potentiel ne s'élève pas

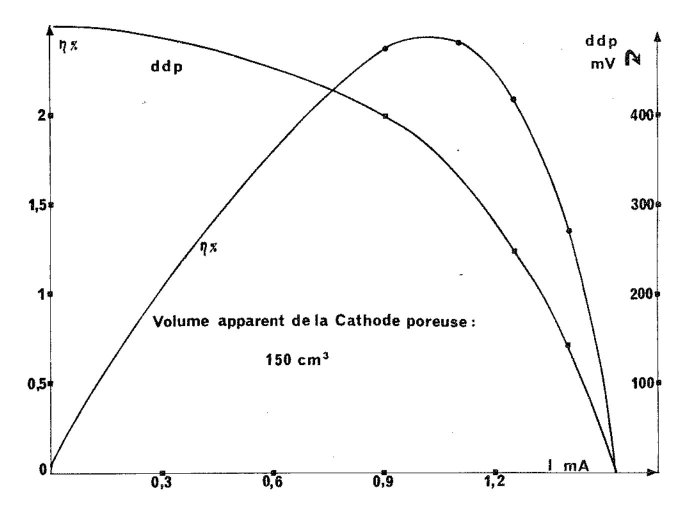


Fig. 2. — Caractéristique du convertisseur : différence de potentiel et rendement global en fonction de l'intensité.

au-delà de 0,2 V et le rendement énergétique défini comme le rapport de la puissance électrique recueillie à la puissance du rayonnement dissipé dans l'électrolyte est de quelques pour-mille. Si une électrode de référence a été introduite dans la cellule avant scellement, nous observons une forte surtension anodique qui indique une recombinaison des réactifs selon la réaction

$$1/2\,H_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^+. \qquad (3)$$

En vue de réduire le plus possible cette réaction parasite, un diaphragme épais en verre fritté sépare les électrodes (*fig.* 1). Il oppose une grande résistance à la diffusion des ions ferriques. Les variations de conductivité du diaphragme n'affectent pratiquement pas les caractéristiques du générateur. Avec un tel dispositif la réaction (3) est très réduite et les ions Fe^{3+} produits par radiolyse sont en majeure partie au voisinage immédiat de la cathode.

Sous irradiation de cobalt 60 (360 krd/h), on construit la courbe de polarisation du générateur et on en déduit le rendement énergétique global η en fonction de l'intensité de courant (*fig.* 2). L'intensité de court-circuit permet de définir un rendement radiolytique efficace maximal $G_{eff} = 10,3\ e/100$ eV.

Cette valeur est en accord avec le rendement radiolytique $G_{Fe^{3+}}$ que nous avons mesuré par dosage spectrophotométrique des ions ferriques produits par irradiation.

En conclusion, la disposition décrite minimise la recombinaison parasite des réactifs sur l'anode. Elle permet l'accès libre de l'hydrogène gazeux à l'anode, alors que les ions ferriques sont formés en majorité et restent dans le compartiment cathodique, ce qui pallie le manque de sélectivité de l'anode.

(*) Séance du 14 janvier 1975.

(1) J. Jenin, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Lyon, 1968, 1re partie.
(2) P. Groult, *Thèse de Spécialité*, Lyon, 1966.
(3) C. Eyraud, J. Lenoir et P. Jenin, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 217.
(4) C. Eyraud, J. Lenoir, P. Jenin et M. Chatelut, *J. Chim. Phys.*, Paris, 65, nº 5, 1968, p. 775.
(5) P. Jenin, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Lyon, 1968, 2e partie.
(6) J. Puchault, *Sciences*, 17, 1962, p. 39-51.
(7) O. Allen, *The radiation of water and aqueous solutions*, D. Van Nostrand Company, Inc. ed., London, 1961, p. 34.
(8) Union Carbide Corporation, Radiation Cell, C. P. 678.575, 30 août 1961.
(9) J. F. Yeager, R. J. Bennett et D. R. Allenson, *Nuclear Regenerative Fuel Cell*, Res. Lab., U. C. C., Parma 30, Ohio, 1961.

Université Claude Bernard,
Lyon I,
Laboratoire de Chimie appliquée
et de Génie chimique,
B. P. nº 6010,
69604 *Villeurbanne;*
Commissariat à l'énergie atomique,
Saclay,
Service d'Application des Radioéléments;
C. N. R. S.,
Équipe de Recherche associée nº 300
(*Étude des Interphases*).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence d'un traitement thermique anisotherme interrompu au refroidissement entre les points* M_s *et* M_f*, ou au chauffage, entre* A_s *et* A_f*, sur la transformation martensitique d'un alliage équiatomique titane-nickel.* Note (*) de MM. **Claude Texier**, **Georges Cizeron** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'interruption de la réversion de la martensite entre les points A_s et A_f, permet de mettre en évidence un ralentissement de la transformation ultérieure, traduisant une stabilisation partielle de la structure martensitique; par contre, aucune stabilisation n'est observée en interrompant la transformation au refroidissement entre les points M_s et M_f.

Nous avons montré antérieurement ([1]) qu'après une déformation plastique de l'ordre de 5 %, imposée à 20°C par traction, un échantillon d'alliage Ti-54, 5 % poids Ni, présente lors d'un cycle thermique effectué entre 20 et 200°C, une évolution structurale du type

$$\text{martensite (monoclinique)} \rightleftarrows (B_2).$$

Cette évolution se caractérise, en dilatométrie, par une contraction entre les points A_s et A_f, et par une expansion — d'amplitude plus faible — entre les points M_s et M_f. Des cycles thermiques ultérieurs limités à la température de 200°C, ne modifient pas le sens de ces anomalies, mais rendent leurs valeurs absolues identiques.

Nous avons cherché à savoir si, partant d'un tel état structural stabilisé, le fait d'interrompre temporairement la transformation au refroidissement et au chauffage, était susceptible d'entrainer la stabilisation de la phase en cours d'évolution; en effet, des expériences similaires effectuées en particulier sur les alliages In-Tl ([2]), ou les alliages à base Fe-Ni ([3]), ont montré une stabilisation plus ou moins notable de la phase en évolution.

Lorsque la transformation au refroidissement (de type martensitique) est interrompue à une température T_1 comprise entre M_s et M_f, que l'échantillon est ensuite réchauffé jusqu'à une température T' (inférieure à celle du point A_s), et que finalement l'éprouvette est refroidie à 0°C, on constate (*fig.* 1 *a*), la reprise de la transformation martensitique à partir d'une température T_2, pratiquement identique à T_1. Un comportement similaire est observé quelle que soit la température d'arrêt T_1 choisie. Par comparaison, des cycles thermiques semblables imposés à un acier maraging ([3]) avaient au contraire montré (*fig.* 1 *b*), que la transformation martensitique ne reprenait qu'à une température inférieure à T_1, l'écart ΔT étant d'autant plus important que la température T_1 était éloignée de M_s (cet écart pouvant s'élever jusqu'à 80°C). Il faut toutefois noter que dans le cas de l'acier maraging évoqué, la différence entre les températures M_s et A_s était de 410°C environ; elle est seulement de l'ordre de 20°C dans le cas de l'alliage Ti-Ni considéré. D'autre part, pour l'acier maraging, le point A_s est situé vers 600°C, tandis que pour l'alliage Ti-Ni, il se situe à 65°C : la température de revenu en dessous de A_s est donc forcément limitée dans ce dernier cas, alors qu'elle peut être portée à 460°C pour l'acier maraging; par suite, l'intervention de phénomènes de diffusion à courte distance — de part et d'autre des interfaces martensite-austénite — ne pouvait être alors exclue. Enfin la martensite formée dans le cas de l'acier maraging est de type « massive » alors que la martensite formée par voie thermique dans le cas de l'alliage Ti-Ni,

est de type aciculaire. L'ensemble de ces caractéristiques, différentes pour les deux alliages comparés, justifie donc que leurs comportements respectifs puissent être sensiblement distincts, et qu'en particulier le traitement de revenu intermédiare appliqué à l'alliage Ti-Ni ne soit pas susceptible de modifier la cohérence des interfaces martensite-phase cubique (B_2). Il reste toutefois à considérer le rôle possible des interstitiels; en effet, dans le cas des alliages In-Tl, le blocage transitoire des interfaces martensitiques a été attribué à la migration des interstitiels; ce blocage n'a cependant comme conséquence, que de provoquer un écart ΔT de 1 à 2 degrés. Pour l'alliage Ti-Ni considéré, ce mécanisme ne semble pas pouvoir être invoqué, car des alliages Ti-Ni contenant des quantités différentes d'interstitiels, témoignent de comportements identiques à celui décrit précédemment.

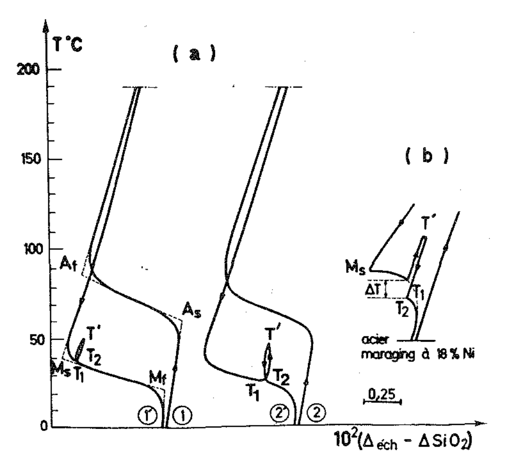


Fig. 1. — Influence d'un refroidissement interrompu entre M_s et M_f sur l'évolution de la transformation martensitique de l'alliage Ti-Ni à 54,5 % poids Ni.

Lorsque la transformation au chauffage est interrompue à une température T comprise entre A_s et A_f (*fig.* 2 *a*), que l'échantillon est refroidi à 0°C et finalement réchauffé à 200°C, on observe une anomalie dilatométrique qui débute à une température T_s inférieure à T et traduit un ralentissement de la transformation; celle-ci se poursuit avec une vitesse plus grande à partir d'une température T′ supérieure à celle d'arrêt T. Si on répète l'expérience en procédant à deux interruptions successives, correspondant à des températures d'arrêt T_1 et T_2 décroissantes (*fig.* 2 *b*), le réchauffage final montre deux anomalies, l'une entre T_{s2} et T'_2, l'autre entre T_{s1} et T'_1. En multipliant les cycles thermiques interrompus entre A_s et A_f, on peut obtenir jusqu'à quatre anomalies successives dans l'intervalle A_s-A_f. Pour interpréter le phénomène précédemment décrit, on peut suggérer que, lors d'un cycle limité à une température T comprise entre A_s et A_f, l'évolution structurale dont l'alliage est le siège peut être schématisée de la façon suivante :

$$\underset{(a)}{M_0} \xrightarrow{\text{chauf.}} \underset{(b)}{q(B_2)+(1-q)M_0} \xrightarrow{\text{ref.}} \underset{(c)}{qM+(1-q)M_0},$$

$q(B_2)$ représente la fraction de phase cubique B_2 formée à partir de la martensite initiale M_0, et $(1-q)\,M_0$, la fraction de la martensite restante. Lors d'une nouvelle chauffe

jusqu'à une température supérieure à A_f, l'état (*c*) évolue pour donner :

$$q'(B_2)+(1-q')B_2+(1-q)(B_2)_0 \quad (d)$$

Ces notations symboliques traduisent le fait que l'évolution finale (*d*) s'effectue en trois étapes :

– entre A_s et T_s, réversion inchangée d'une fraction q' de la martensite M;

– entre T_s et T', ralentissement de la réversion de la fraction restante $(1-q')$ de cette martensite M : ceci serait lié au fait que l'orientation des plaquettes de martensite formées lors du cycle thermique limité à la température T serait différente de celles qui

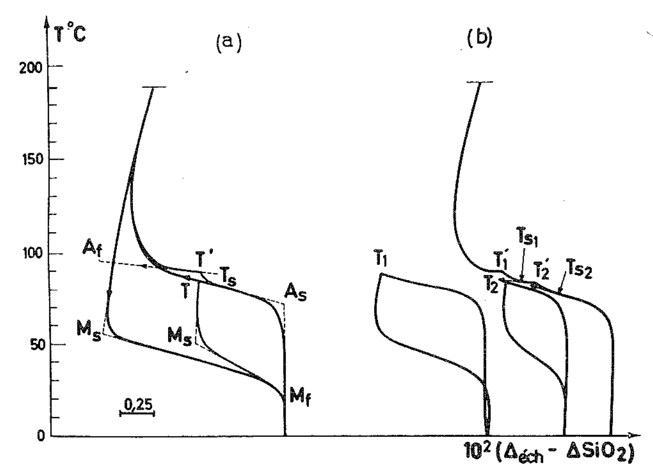


Fig. 2. — Influence d'un chauffage interrompu entre A_s et A_f sur la réversion de la martensite de l'alliage Ti-Ni à 54,5 % poids Ni.

existent à l'origine. Par suite, il est concevable que leur transformation en phase B_2 – au cours du deuxième chauffage – soit plus difficile;

– enfin, entre T' et A_f, la quantité $(1-q)M_0$ évolue à son tour dès que l'effet inhibiteur précédent est supprimé.

En conclusion, le fait d'interrompre la transformation au chauffage est donc bien susceptible d'entraîner une stabilisation partielle de la phase martensique.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

(1) C. Texier, G. Cizeron et P. Lacombe, Communications aux *Journées d'Automne de Métallurgie*, 1972, (à paraître).
(2) M. W. Burkart et T. A. Read, *Trans. A. I. M. E.*, 197, 1953, p. 1516.
(3) J. P. Thevenin, G. Cizeron et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1781.

Laboratoire de Métallurgie associé au C. N. R. S. n° 177, Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 *Orsay;*
et
Laboratoire de Métallurgie, I. N. S. T. N.-C. E. N., Saclay, B. P. n° 6, 91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Obtention d'un cobalt de haute pureté à partir d'un métal industriel.* Note (*) de MM. **Messaoud Bourahla** et **Bernard Dubois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un cycle de purification en cascade a été appliqué à un cobalt industriel. La solution, obtenue par dissolution anodique, a été traitée par extraction liquide-liquide puis par chromatographie d'échange d'ions. Après électrolyse, l'analyse par radioactivation indique une teneur en impuretés résiduelles particulièrement faible. Corrélativement le rapport des résistivités électriques $\rho_{4,2K}/\rho_{294K}$ est parmi les valeurs les plus basses publiées actuellement.

Afin de mener a bien des recherches relatives à l'interaction entre recristallisation et transformation allotropique du cobalt [1], nous avons entrepris de purifier un métal industriel produit par la Société Ugine Kulhmann.

Il s'agit de cathodes brutes d'électrolyse dont le fabricant fournit l'analyse suivante (teneurs en 10^{-6} en poids) :

TABLEAU I

Ni	1 500	Pb	10	H	20
Fe	750	Cl	65	N	20
Cu	50	O	40	S	15
Zn	150	C	20		

Dans le souci d'éviter, en premier lieu, fer et nickel qui ne s'éliminent pas par fusion de zone, nous avons entrepris une purification en cascade de la solution obtenue par dissolution anodique du cobalt dans l'acide chlorhydrique 6 N. La saturation de la solution est atteinte au voisinage de 160 g/l et l'acidité finale est environ 2 N en HCl. Une analyse par spectroscopie d'absorption atomique a conduit aux résultats suivants (teneurs en 10^{-6} en poids) : Ni, 345; Fe, 160; Cu, 10; Zn, 10; Pb, 12. Ces valeurs, notablement différentes de celles fournies par le fabricant, ont servi de référence pour cette étude.

Après l'essai de plusieurs solvants pour effectuer une extraction liquide-liquide, nous avons choisi la méthylisobutylcétone. Les extractions ont été effectuées à chaud, sur des petits volumes de solutions contenant 200 g/l environ, en milieu HCl 0,8 N. Le traitement permet de ramener la teneur en fer à 5.10^{-6}.

La solution traitée par échange d'ions a été ensuite soumise à une chromatographie sur résines échangeuses d'ions « Dowex » 1 × 8 dont on connaît l'efficacité pour l'élimination du nickel [2] mais pas du fer [3] ce qui justifie l'extraction liquide liquide préalable. Dans des conditions expérimentales bien précises, une solution contenant initialement 200 g/l de cobalt, en milieu HCl 4 N est soumise à deux passages sur le lit de résine. Après lavage, élution et rinçage de la colonne, on soumet les fractions intermédiaires à l'analyse et l'on constate une diminution des teneurs en nickel, cuivre et zinc alors que celles en fer et en plomb restent pratiquement constantes.

TABLEAU II

	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
Teneurs initiales	5	248	10	4,7	11,9
Teneur finale	4,9	7,5	2,7	2,3	12,2

Le dépot électrolytique du cobalt a partir de la solution ainsi purifiée a été effectué en deux étapes. Une électrolyse primaire effectuée à faible intensité de courant (2 à 3 A/dm^2) permet de codéposer les impuretés plus nobles que le cobalt et en particulier le cuivre et le plomb. L'électrolyse principale sous 10 A/dm^2 conduit à un métal qui sera soumis aux analyses. Un échantillon de ce cobalt a été remis en solution et un dosage par absorption atomique conduit aux teneurs moyennes suivantes (teneurs en 10^{-6}) : Fe, 3,8; Ni, 5; Cu, < 1 et Zn, < 1. Une cathode électrolytique de cobalt très pur a été recuite 14 h sous hydrogène purifié et soumise à l'analyse par radioactivation dans les protons de 11 MeV ([4]). Les teneurs maximales détectées sont portées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU III

Fe.	1,9	Pt.	≦ 0,4	Nb.	≦ 0,3
Ni.	3,6	Cd.	≦ 0,1	Mo.	≦ 0,06
Cu.	0,85	Sn.	≦ 0,04	Ru.	≦ 0,03
Zn.	0,18	Au.	≦ 0,4	Pd.	≦ 0,25
Cr.	≦ 0,01	Tl.	≦ 0,2	Sb.	≦ 0,7
Pb.	≦ 0,8	S.	≦ 0,9	Te.	≦ 0,1
Sr.	≦ 0,02	Ti.	0,06	I.	≦ 0,02
Ga.	≦ 0,06	V.	≦ 0,03	Ir.	≦ 2
Ge.	≦ 0,02	As.	≦ 0,06	Rb.	≦ 0,025
Zr.	≦ 0,01	Se.	≦ 0,08		

Sur des échantillons similaires, les teneurs en carbone et en oxygène ont été trouvées de l'ordre de la partie par million. On peut estimer le titre de ce cobalt à 99,9985 % et le rapport des résistivités électriques $\rho_{4,2K}/\rho_{294K}$ est égal à 47.10^{-4} pour un métal polycristallin alors que la valeur $48,5.10^{-4}$ avait été donnée pour un monocristal de cobalt très pur ([5]).

Nous avons envisagé d'améliorer encore ce résultat en effectuant un traitement de fusion de zone en nacelle de cuivre refroidie sous atmosphère d'hydrogène; cependant le rapport des résistivités aurait une légère tendance à augmenter et il semble bien que des éléments indésirables, non dosés, comme, peut être, le silicium, puissent jouer un rôle. De même des traitements thermiques variés n'ont pas apporté de diminution du rapport des résistivités. Nous envisageons de préciser si, à ce degré de pureté, celui-ci est encore un critère de la pureté globale du métal où s'il ne faut pas prendre en compte l'influence de facteurs comme le ferromagnétisme ou la transformation allotropique du cobalt.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

([1]) G. BOUQUET et B. DUBOIS, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1031.

([2]) B. DUBOIS, F. ROCQUET, M. NARDIN et V. Q. KINH, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 66, 1969, p. 683.

([3]) M. NARDIN, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1215; *Thèse*, Paris, 1970, C. N. R. S. n° AO 67.27.

([4]) J. L. DEBRUN et J. N. BARRANDON, *Congrès international sur l'Analyse par Radioactivation*, Paris, octobre 1972.

([5]) V. J. ALBANO et R. R. SODEN, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1968, p. 274 C.

Laboratoire de Métallurgie et Matériaux,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la structure cristalline de la Soie I.* Note (*) de M. **Bernard Lotz**, transmise par M. Georges Champetier.

—

Un modèle de structure proposé pour la poly (L-alanine-glycine) dans sa forme II et la Soie I est affiné. Il fait intervenir une alternance de chaînes qui diffèrent par leur conformation, dans lesquelles les résidus peptidiques adoptent quatre conformations stables différentes.

Une structure originale a été proposée récemment pour la forme cristalline II du polydipeptide (L-alanine-glycine)$_n$ (AG II) et pour une forme instable de la fibroïne de la soie de *Bombyx mori* L. (Soie I) ([1]). Dans cette structure, dénommée « β contractée » ou « β en vilebrequin » les résidus glycine et alanine adoptent des conformations différentes, voisines respectivement de celles qui caractérisent les hélices α et les structures β étirées.

En fait, trois variantes possibles de cette structure avaient été envisagées. Elles comprennent soit des chaînes I (caractérisées par les conformations α_{Droit} gly-β ala), soit des chaînes II (conformations α_{Gauche} gly-β ala), soit un mélange équimoléculaire de chaînes I et II disposées en alternance dans les feuillets. Faute de données expérimentales suffisantes, et en particulier d'un cliché de fibre, il n'avait pas été possible de trancher clairement entre ces variantes.

Des travaux récents sur la Soie I et AG II ont permis de reprendre l'étude de ces structures avec de nouvelles données. Les modèles ont été affinés, et les résultats suggèrent que la structure est effectivement composée d'une alternance de chaînes des deux types, dont on peut préciser les paramètres conformationnels.

Données nouvelles sur la maille de AG II. — Un cliché de diffraction des rayons X obtenu avec des monocristaux sédimentés de Soie I ([2]) et des clichés de diffraction électronique sur une fibre de AG II en orientation transversale indiquent que les réflexions non équatoriales sont situées sur les 2e et 4e strates (et non sur les 3e et 6e). Une nouvelle indexation des réflexions $h\,k\,l$ tenant compte de ces résultats suggère que la période sur l'axe des chaînes est voisine de 9,4 Å et non de 9,6 Å comme il avait été admis.

Modification du modèle. — Pour les deux types de chaînes, cette diminution du pas entraîne une inclinaison plus prononcée des unités peptidiques par rapport à l'axe a de la maille. Des couples de conformations possibles pour le motif dipeptidique des deux chaînes sont représentés sur la carte conformationnelle de la figure 1.

L'assemblage de chaînes de même type (I ou II) dans un feuillet conduit à des liaisons hydrogène dont la géométrie paraît peu vraisemblable. Par contre sur le modèle à alternance de chaînes des figures 2 et 3, les quatre liaisons hydrogène qu'une chaîne échange avec ses voisines ont des longueurs N ... O et des angles (NH, NO) normaux (2,73 Å et 18°; 2,75 Å et 18°; 2,86 Å et 12°; 2,87 Å et 7°). On peut remarquer que pour

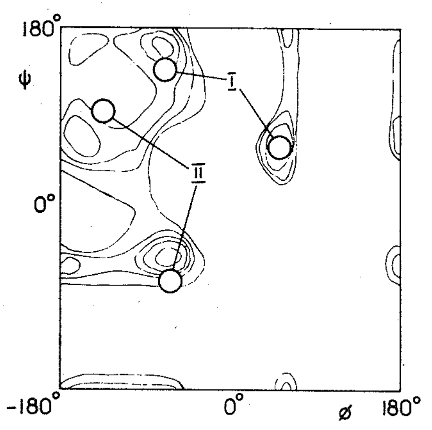


Fig. 1. — Conformations possibles des acides aminés dans les chaînes de AG II (carte d'énergie conformationnelle pour un résidu de L-alanine d'après Liquori ([5]), géométrie des groupes peptidiques et angles de valence normaux).

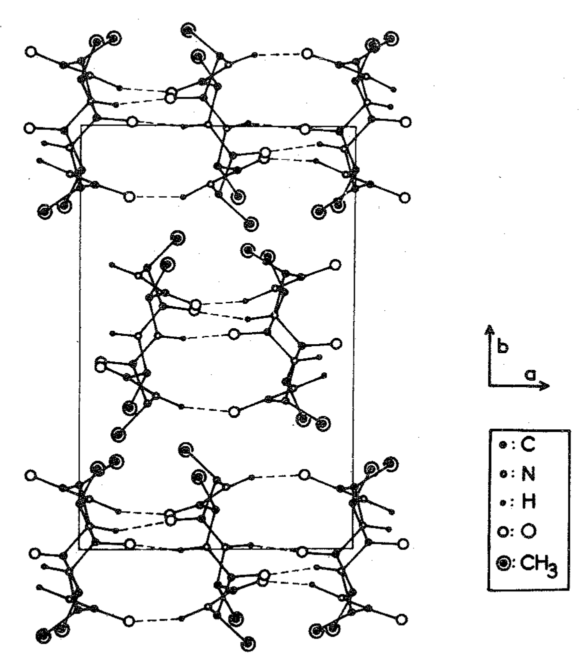


Fig. 2. — Modèle de structure de AG II observé suivant l'axe des chaînes. Seuls les atomes d'hydrogène impliqués dans une liaison hydrogène sont représentés. Un site de groupement méthyle sur deux est occupé dans chaque chaîne.

la structure à chaînes alternées, deux liaisons hydrogène sont presque obligatoirement plus courtes que les deux autres, en bon accord avec le dédoublement de la bande Amide A observé par infrarouge ([3]).

Position des groupes méthyle. — Dans le précédent modèle, il avait été admis que les groupements méthyle sont localisés sur les résidus en conformation β (β ala). Cette restriction ne semble pas justifiée : ces groupements peuvent aussi être localisés sur les résidus en conformation α. L'empaquetage des feuillets dans la maille est dans ce cas défini à $\pm c/2$ près, en accord avec le cliché de diffraction observé.

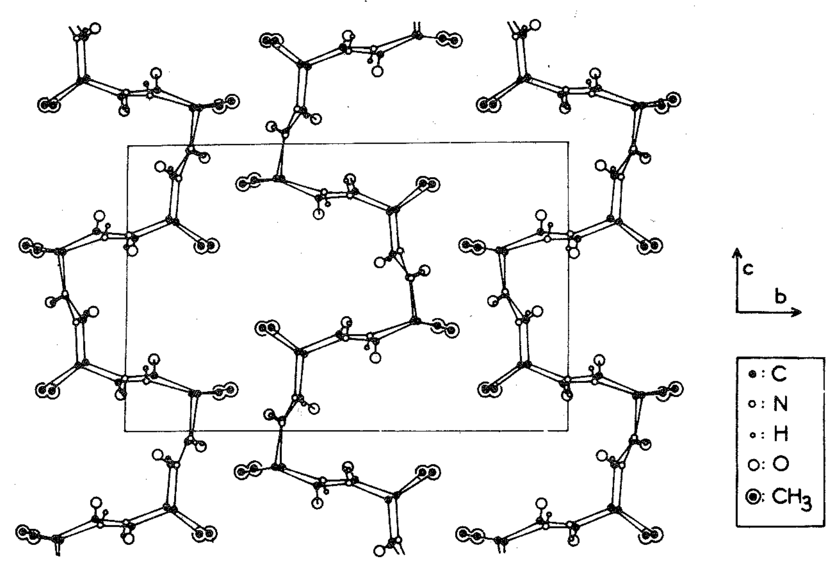


Fig. 3. — Structure de AG II projetée suivant l'axe *a* de la maille. Chaque feuillet peut être décalé de *c*/2 sans entraîner de conflits stériques notables.

Sur les quatre localisations possibles des groupements méthyle dans deux chaînes voisines, deux seulement sont occupées simultanément. On peut envisager les quatre combinaisons de conformations :

$$\begin{cases}\beta\,\text{ala-}\alpha_D\,\text{gly}\\ \beta\,\text{ala-}\alpha_G\,\text{gly}\end{cases}\quad \begin{cases}\beta\,\text{gly-}\alpha_D\,\text{ala}\\ \beta\,\text{ala-}\alpha_G\,\text{gly}\end{cases}\quad \begin{cases}\beta\,\text{ala-}\alpha_D\,\text{gly}\\ \beta\,\text{gly-}\alpha_G\,\text{ala}\end{cases}\quad \begin{cases}\beta\,\text{gly-}\alpha_D\,\text{ala}\\ \beta\,\text{gly-}\alpha_G\,\text{ala}\end{cases}$$

Seuls les trois premiers couples sont stériquement satisfaisants; le quatrième présente des interactions importantes entre les groupements méthyle.

Enfin, l'existence d'une structure énantiomorphe de celle qui vient d'être décrite parait peu vraisemblable. Elle ferait intervenir pour les trois premiers couples, des conformations β^- qui sont interdites pour les résidus alanine; pour le quatrième, les conformations β^- gly sont énergétiquement favorables, mais ce modèle présente le conflit stérique entre groupes méthyle déjà mentionné.

Le modèle décrit ici est en cours d'affinement, mais il parait bien établi dès à présent que la structure de la Soie I fait intervenir deux conformations distinctes de la chaîne peptidique qui mettent en jeu quatre conformations très différentes des résidus. Cette structure formée de deux chaînes complémentaires l'une de l'autre et qui diffèrent par

leur conformation, semble être le premier exemple de « synmorphisme de conformation » (4) signalé pour les polymères.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

(1) B. Lotz et H. D. Keith, *J. Mol. Biol.*, 61, 1971, p. 201-215.
(2) T. Konishi et M. Kurokawa, *Sen-i-Gakkaishi*, 24, 1970, p. 550-554.
(3) A. Brack et G. Spach, *Biopolymers*, 11, 1972, p. 563-586.
(4) P. Corradini, *Chimica e. Industria*, 55, 1973, p. 122-129.
(5) A. M. Liquori, *Symposium on Fibrous Proteins*, Australie, Butterworths, 1967, p. 86-96.

Centre de Recherches
sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg-Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de monomères halogénés et de leur polymérisation cationique. Homopolymérisation et copolymérisation cationiques des chloro-7 et fluoro-7 indènes.* Note (*) de MM. **Maurice Olivier** et **Ernest Maréchal**, présentée par M. Georges Champetier.

Les chloro-7 et fluoro-7 indènes ont été polymérisés et copolymérisés avec le styrène. L'étude des différents facteurs influant sur la polymérisation a été faite.

La préparation des monomères a été décrite dans un travail précédent [(1), (2)]. Les notations et conditions expérimentales sont les mêmes que pour les dérivés-6 (3).

1. Polymérisations amorcées par $TiCl_4$. — Sauf indication contraire, la température θ de polymérisation a été fixée à −72°C et la durée des polymérisations à 10 mn dans le cas des dérivés chlorés et 15 mn dans le cas du dérivé fluoré.

1° *Influence de la concentration en amorceur.* — [M] = 0,205; solvant CH_2Cl_2.

Les résultats sont donnés par la figure 1 : courbe C_1 pour le chloro-7 indène et F_1 pour le fluoro-7 indène. Avec les dérivés chlorés, le rendement est toujours 100 %; avec le dérivé fluoré, il décroît en même temps que [A].

2° *Influence de la concentration en monomère.* — Elle n'a été étudiée que dans le cas du chloro-7 indène. [A] = 0,125; R = 100 %.

a. Polymérisation dans le chlorure de méthylène : Les résultats sont donnés par la courbe C_2 de la figure 1.

b. Polymérisation dans le chlorure d'éthyle : Les résultats sont donnés par la courbe C_3 de la figure 1.

3° *Influence de la durée de la polymérisation.* — Les études, limitées au cas du chloro-7 indène ont été faites avec [A] = 0,125 et [M] = 0,205. Les variations de R % et [η] sont données par la figure 1, courbes C_4 (R %) et C_5 ([η]).

4° *Influence de la température de polymérisation.* — Elle n'a été étudiée que dans le cas du dérivé chloré. Dans tous les cas, le rendement est de 100 %. Les variations de [η] avec θ°C sont données par la courbe C_1 de la figure 2.

2. Polymérisations amorcées par BF_3. — Nous avons opéré en produisant un dégagement de BF_3 dans la solution de monomère pendant 30 s, puis en poursuivant la polymérisation pendant 10 mn.

1° *Influence de la concentration en monomère.* — Les études ont été faites, pour les dérivés chloré et fluoré dans le chlorure de méthylène.

Dans le cas du chloro-7 indène le rendement est toujours de 100 % et les variations de [η] avec [M] sont données par la courbe C_3 de la figure 2. Dans le cas du dérivé fluoré, le rendement décroît en même temps que [A] et [η] reste sensiblement constant (courbe F_2 de la figure 2).

2° *Influence de la température de polymérisation* θ. — [M] = 0,205, solvant CH_2Cl_2.

Dans le cas du dérivé chloré, le rendement est toujours de 100 %. Les variations de [η] sont données par la courbe C_2 de la figure 2. En ce qui concerne le dérivé fluoré on observe une fois de plus, une décroissance du rendement avec θ alors que [η] reste sensiblement constant (courbe F_1, *fig.* 2) dans le cas du dérivé fluoré.

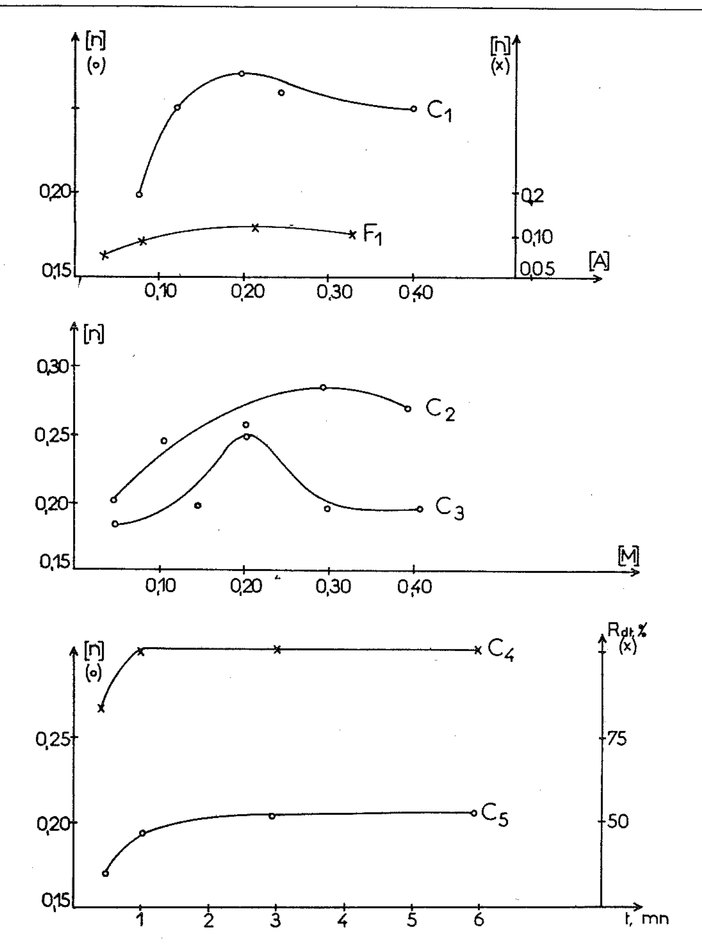


Fig. 1. — Polymérisation des halogéno-7 indènes. Amorceur $TiCl_4$.

Courbes C_1 (chloro-7 indène) et F_1 (fluoro-7 indène). Variations de [η] en fonctions de [A].

Courbes C_2 et C_3 : Variations, pour le chloro-7 indène, de [η] en fonction de [M].

Courbe C_2 : solvant CH_2Cl_2; Courbe C_3 : solvant C_2H_5Cl.

Courbes C_4 et C_5 : Variations de [η] (C_5) et R % (C_4), pour le chloro-7 indène, en fonction de la durée *t* (en minutes) de la polymérisation.

Dans tous les cas, [η] est exprimé en $100\ ml.g^{-1}$.

3. Polymérisations amorcées par le tétrachlorure d'étain, l'éthérate de trifluorure de bore, l'acide sulfurique. — L'amorçage par chacun de ces trois composés n'a ammené — quelles que soient les conditions expérimentales — la formation d'aucun polymère précipitable par le méthanol. Il est à noter, que ces essais n'ont été menés qu'avec le chloro-7 indène.

4. Caractéristiques des polymères. Conclusions. — Pour les poly (chloro-7 indènes) nous avons relevé une zone de fluidification de 265 à 270°C. Pour les poly (fluoro-7 indènes), cette zone va de 240 à 250°C.

D'une façon générale, les valeurs obtenues pour [η] sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les dérivés 5. Comme avec ces monomères et contrairement à

ce qui avait été observé avec les dérivés-6, le nombre d'amorceurs susceptibles d'ammener la formation d'un polymère précipitable par le méthanol est très restreint ($TiCl_4$, BF_3). Bien que les essais portant sur le fluoro-7 indène aient été beaucoup plus limités que ceux portant sur les chloro-7 indène, on peut dire que le comportement de ce monomère vis-à-vis de la polymérisation cationique semble beaucoup moins influencé par les conditions expérimentales que celui de son homologue chloré.

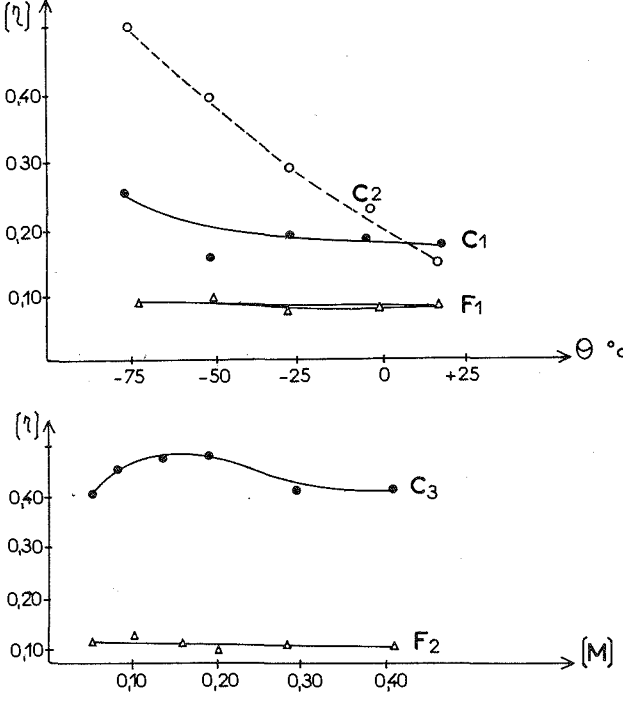


Fig. 2. — Polymérisation des halogéno-7 indènes.
(*a*) Variations de [η] en fonction de la température θ de polymérisation :
Courbe C_1 : Chloro-7 indène, amorceur $TiCl_4$. Courbe C_2 : Chloro-7 indène, amorceur BF_3.
Courbe F_1 : Fluoro-7 indène, amorceur BF_3.
(*b*) Variation de [η] avec [M] :
Courbe C_3 : Chloro-7 indène, amorceur BF_3. Courbe F_2 : Chloro-7 indène, amorceur BF_3.

Notons enfin que les courbes de copolymérisation ([η] en fonction de la fraction molaire de monomère halogéné dans le mélange à polymériser) des halogéno-7 indènes et du styrène sont des courbes classiques à minimum.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

(1) M. Olivier et E. Maréchal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3092.
(2) M. Olivier et E. Maréchal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3096.
(3) M. Olivier et E. Maréchal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974 (sous presse).

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen,
B. P. n° 08,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Fractionnement de l'acide polyacrylique par démixtion par élévation de température.* Note (*) de MM. **Jean Lleras**, **Florentin Ahouande** et **Serge Combet**, présentée par M. Georges Champetier.

Le chauffage graduel d'une solution diluée d'acide polyacrylique dans le dioxanne permet d'isoler par démixtion des fractions successives dont la masse moléculaire moyenne en nombre diminue régulièrement. Le fractionnement n'est plus possible dès que le solvant contient une faible proportion d'eau.

Les principales méthodes de fractionnement des polymères se répartissent en précipitation et dissolution fractionnées, chromatographies et diffusion thermique ([1]). En ce qui concerne l'acide polyacrylique (APA), le seul fractionnement connu ([2]) a été effectué par diffusion thermique. D'autre part, les différences de solubilité des APA isotactiques et atactiques dans le dioxanne et dans le solvant mixte eau-dioxanne [([3]), ([4])] ont permis une séparation selon la tacticité et non le poids moléculaire ([5]). Le fractionnement présenté dans cette Note est basé sur une méthode de précipitation fractionnée par variation de température. La valeur des « températures critiques de dissolution inférieure » (L. C. S. T.) pour le système APA-dioxanne permet une observation aisée de la précipitation par élévation de température ([6]).

Le montage simple utilisé comprend deux récipients identiques thermorégularisés et dont l'atmosphère est maintenue sèche; ces deux récipients sont reliés de façon qu'une phase surnageante puisse être siphonnée indifféremment de l'un dans l'autre. Le contenu de chacun d'eux peut être agité. On remarque que les températures d'apparition ou de disparition de trouble, lorsque la solution (initialement $10\ g.l^{-1}$ environ) est chauffée ou refroidie lentement dans l'un des récipients, ne diffèrent que de 0,1°. On définit donc expérimentalement une température de trouble; la solution est portée à une température supérieure à celle-ci de Δt (°C). L'agitation est interrompue lorsque l'équilibre thermique est atteint et la séparation totale en deux phases nécessite alors de 3 à 24 h selon le cas. La phase supérieure est déplacée, par application d'une pression d'azote sec, dans le deuxième récipient où le processus ci-dessus sera répété à une température supérieure. La phase inférieure, très visqueuse, (ou coacervat), constitue la première fraction (F 1 du tableau I). Pour obtenir successivement les diverses fractions, les valeurs de Δt sont choisies de façon à respecter un rapport assez faible (inférieur à 5.10^{-3}) entre le volume du coacervat et celui de la solution surnageante dans le but d'assurer un bon fractionnement ([7]).

Le fractionnement d'un échantillon d'APA obtenu par polymérisation radicalaire en milieu benzénique donne ainsi les résultats indiqués au tableau I. Les masses moléculaires $\overline{M}_n$ sont obtenues par mesures de pression osmotique des fractions convenablement diluées par le dioxanne. Des dosages acidimétriques fournissent les masses d'APA dans chaque fraction isolée (colonne 6). L'analyse des valeurs de $\overline{M}_n$ montre qu'il y a bien fractionnement de l'échantillon par cette méthode : les masses moléculaires deviennent de plus en plus faibles lorsque croît la température de précipitation. Ce fractionnement sera mieux défini par la mesure des $\overline{M}_w$. La valeur atypique de $\overline{M}_n$ pour la première fraction F 1 est couramment attribuée à un entraînement des espèces plus légères (« effet de queue ») ([8]).

TABLEAU I

Fractionnement de l'APA en milieu dioxannique.
Le volume initial de la solution est de 1 300 cm^3, sa concentration de 9,9 $g.l^{-1}$.
Masse non fractionnée : 2,30 g.

N° des fractions	Température de trouble (°C)	Δt (°C)	$\overline{M}_n$ (10^{-5})	σ_{M_n} (10^{-4})	Masse d'APA (g)
F 1	30	5	8,95	8,0	1,10
F 2	35	3	10,20	6,7	1,00
F 3	38	2	7,30	3,8	3,23
F 4	40	5	6,03	4,4	0,86
F 5	45	5	4,70	2,7	2,34
F 6	50	6	3,76	1,8	0,97
F 7	56	13	2,33	0,9	1,20

Cependant la mise en solution dans le dioxanne des échantillons d'APA est souvent difficile et capricieuse. Le polymère isotactique ne se dissout que dans un solvant mixte dioxanne-eau ([5]). Comme par ailleurs l'APA atactique se dissout bien plus facilement dans un tel solvant par exemple à 2 % d'eau, il peut être utile de tenter le fractionnement dans ce solvant. La technique mise en œuvre est la même que précédemment. Mais, les mesures de pression osmotique dans ce solvant mixte étant très difficiles dans l'appareil à membrane utilisé, chaque fraction de polymère a été isolée du coacervat obtenu : celui-ci après dilution avec de l'eau est lyophilisé. Les produits ainsi obtenus ne sont pas tous solubles dans le dioxanne; ils sont estérifiés par le diazométhane ([9]) et leur masse moléculaire déterminée en solution dans le toluène. Le tableau II réunit les résultats obtenus de cette façon avec un nouvel échantillon d'APA. Il est visible qu'il n'y a pas de fractionnement systématique suivant les masses moléculaires contrairement au cas précédent.

TABLEAU II

Fractionnement de l'APA en milieu dioxanne + eau (2 %).
Le volume initial de la solution est de 1 630 cm^3, sa concentration de 9,7 $g.l^{-1}$.
Masse non fractionnée : 3,95 g.

N° des fractions	Température de trouble (°C)	Δt (°C)	$\overline{M}_n$ (10^{-5})	σ_{M_n} (10^{-3})	Masses d'APA (g)
F 1	30	10	(*)	(*)	0,66
F 2	40	5	1,67	5	2,82
F 3	45	5	5,11	45	2,00
F 4	50	5	(*)	(*)	1,50
F 5	55	5	1,84	7,4	1,34
F 6	60	10	2,72	10	1,85
F 7	70	5	1,70	6	0,68
F 8	75	9	2,00	7	1,00

(*) Valeurs non déterminées.

En conclusion, cette méthode de fractionnement de l'acide polyacrylique présente certains avantages. Elle ne met en jeu qu'un seul solvant, le volume du système est constant, le volume de chaque fraction peut être aisément contrôlé par le choix de l'élévation de

température Δt, les équilibres sont atteints rapidement du fait du contact intime des deux phases liquides dont l'une est initialement très dispersée. La technique est même susceptible d'être rendue partiellement automatique. Toutefois l'intérêt est limité dans ce cas particulier par les difficultés de solubilisation de l'APA dans le dioxanne. Enfin, il est nécessaire dans le cas général de disposer d'un système présentant le phénomène de démixtion par élévation de température : bien que la « température critique de solubilité inférieure » soit une propriété théoriquement générale des solutions de polymères, elle n'est pas toujours expérimentalement observable.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

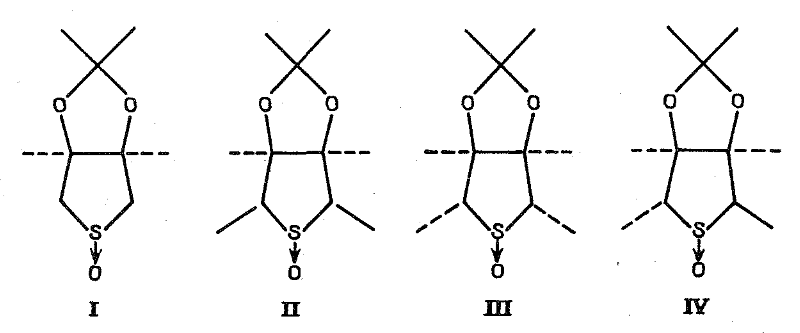
(1) M. J. R. CANTOW, *Polymer Fractionation*, Academic Press, 1967.
(2) G. LANGHAMMER, *Naturwissenschaften*, 41, 1954, p. 552.
(3) S. NEWMAN, W. R. KRIGBAUM, C. LAUGIER et J. P. FLORY, *J. Polymer Sci.*, 14, 1954, p. 451-462.
(4) M. L. MILLER, K. O'DONNELL et J. SKOGMAN, *J. Colloïd Sci.*, 17, 1962, p. 649-659.
(5) A. CHAPIRO et T. SOMMERLATTE, *Eur. Polym. J.*, 5, 1969, p. 725-745.
(6) P. J. FLORY et J. E. OSTERHELD, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 653-661.
(7) R. L. SCOTT, *J. Chem. Phys.*, 13, 1945, p. 173.
(8) G. CHAMPETIER et L. MONNERIE, *Introduction à la Chimie macromoléculaire*, Masson, Paris, 1969, p. 149-150.
(9) KATCHALSKY et H. EISENBERG, *J. Polymer. Sci.*, 6, 1951, p. 145-154.

Laboratoire de Physicochimie ionique
et macromoléculaire,
3, *place Victor-Hugo,*
13331 *Marseille-Cedex* 3.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Structure du sulfoxyde dichloré d'un dérivé du thiophanne, modèle de la biotine.* Note (*) de Mme **Odette Lefebvre-Soubeyran**, M. **Francis Robert** et Mme **Marie-Claire Pérucaud-Briansó**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude structurale du *cis*-dichloro-2.5 *cis*-isopropylidène-3.4 thiophanne par la diffraction des rayons X montre que l'atome d'oxygène lié au soufre est en position *cis* par rapport aux deux atomes de chlore. L'unité asymétrique comporte 3 molécules qui n'ont pas toutes la même conformation. Pour une molécule, les liaisons C—Cl sont équatoriales; pour les deux autres, les liaisons C—Cl sont axiales.

Les sulfoxydes bicycliques répondant aux formules (I), (II), (III) et (IV) [1] ont fait l'objet d'une série d'études stéréochimiques dont les résultats présentent un double intérêt, du fait des analogies structurales que ces composés présentent avec les sulfoxydes de la biotine d'une part et pour les informations nouvelles qu'ils apportent sur la conformation des hétérocycles du type *cis*-bicyclooctane.



L'analyse des spectres de RMN [2] a montré que, pour ces composés, le cycle thiophannique adoptait préférentiellement une forme enveloppe. L'atome de soufre est à la pointe de l'enveloppe en position *endo* sauf pour le dérivé (III) pour lequel les contraintes stériques dues aux deux groupements méthyle provoquent un basculement du soufre qui se trouve alors en position *exo*. Par ailleurs, l'étude structurale des dérivés (I) et (IV) par les rayons X [3] a montré qu'à l'état cristallin, le cycle thiophannique adoptait cette même forme enveloppe.

Le sulfoxyde dichloré obtenu par halogénation en α du soufre [4] répond à la formule brute $Cl_2SO_3C_7H_{10}$. L'analyse par RMN [5] avait permis de préciser que les atomes de chlore étaient en position *cis* par rapport aux deux atomes d'hydrogène fixés en β du soufre, mais la configuration au soufre et la conformation du cycle thiophannique restait incertaine. Ce composé étant bien cristallisé, la résolution de sa structure cristalline a été entreprise par la diffraction des rayons X.

Les cristaux appartiennent au système triclinique, la maille élémentaire ayant pour dimensions :

$a = 9{,}95$ Å $(\sigma = 0{,}01)$, $b = 17{,}38$ Å $(\sigma = 0{,}02)$, $c = 9{,}12$ Å $(\sigma = 0{,}01)$;

$\alpha = 94{,}8°$ $(\sigma = 0{,}1)$, $\beta = 99{,}1°$ $(\sigma = 0{,}1)$, $\gamma = 96{,}45°$ $(\sigma = 0{,}1)$.

La mesure de la densité ($\simeq$ 1,6) indique la présence de 6 molécules dans la maille, soient 3 molécules pour l'unité asymétrique si l'on admet le groupe spatial centré P $\bar{1}$. Les données de diffraction ont été enregistrées et mesurées sur clichés de Weissenberg en utilisant la radiation K_α du cuivre. 3 100 réflexions ont ainsi pu être collectées parmi lesquelles 900 avaient une intensité nulle. Elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation et de Phillips et remises à l'échelle absolue par la méthode de Wilson. Le coefficient d'agitation thermique a été évalué globalement à 2,14 Å^2.

La présence de 9 atomes « lourds » de densité électronique voisine (Cl et S) dans l'unité asymétrique rendait inexploitable la fonction de Patterson. La structure a été résolue par la méthode directe de multisolution [6] à l'aide du programme Multan (version 1972). La distribution des facteurs de structure normalisés « E » correspond bien à une structure centrosymétrique et les 500 « E » les plus élevés ont une valeur supérieure à 1,4. Après avoir sélectionné, dans cet ensemble de « E », trois réflexions pour définir l'origine, le sous-programme *Converge* a construit une série de convergence qui comportait encore sept ruptures de séquence en tête de liste. L'ensemble de départ demandé a donc été constitué à partir de sept réflexions de phases inconnues et, parmi les 128 combinaisons de phases traitées par la formule des tangentes, celle qui donnait les meilleures figures de mérite a conduit à une solution structurale correcte. La série de Fourier obtenue en fin de calculs ne permettait pas de reconnaître les molécules, mais elle présentait neuf pics plus élevés que l'on a identifié aux 9 atomes « lourds » de l'unité asymétrique. Le facteur résiduel a pris alors pour l'ensemble des facteurs de structure la valeur R = 0,40 et la méthode de « l'atome lourd » a permis de localiser les 30 atomes de carbone et d'oxygène. L'affinement des paramètres atomiques, effectué par moindres carrés en maintenant isotrope l'agitation thermique des atomes, a porté le facteur R à la valeur 0,15.

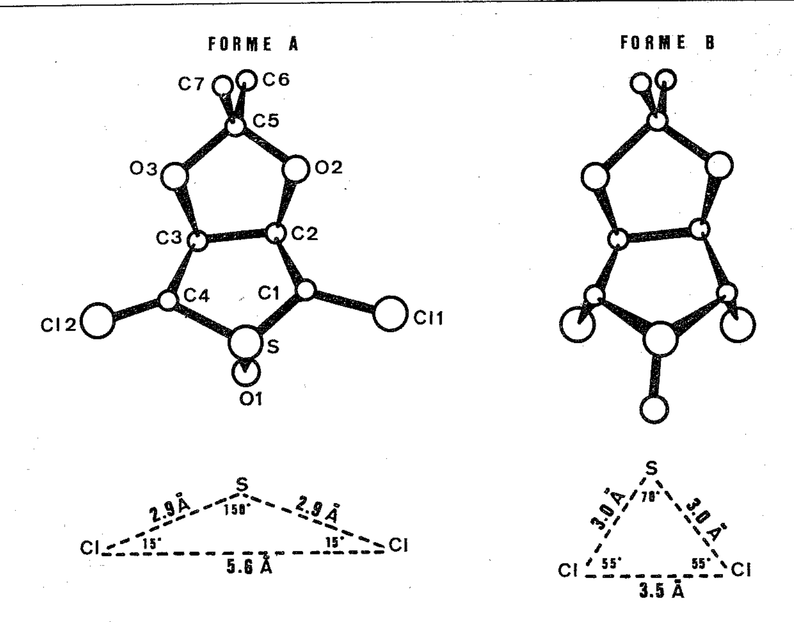
La recherche des atomes d'hydrogène est en cours et la précision pourra être améliorée, mais une analyse de la structure obtenue permet déjà des conclusions intéressantes.

L'unité asymétrique est constituée, comme il avait été prévu, par 3 molécules indépendantes pour lesquelles la configuration au soufre est établie sans ambiguïté. L'atome d'oxygène qui lui est lié apparaît en position *cis* par rapport aux deux atomes de chlore. Cependant, la molécule adopte simultanément deux conformations différentes dans la même maille cristalline.

Ce dernier résultat était inattendu. La mobilité conformationnelle des cycles à cinq chaînons est connue. Prévue par le calcul [7] elle a déjà été mise en évidence, en particulier par la RMN. On sait également que la présence de substituants ou d'hétéroatomes sur le cycle peut modifier l'équilibre des conformères en présence et introduire des barrières de potentiel supplémentaires qui restreignent la pseudo-rotation. Mais la cristallisation a généralement pour effet de fixer l'une des conformations privilégiées.

Pour le sulfoxyde dichloré, sur les 3 molécules de l'unité asymétrique, l'une prend la forme « A » et les deux autres la forme « B » de géométrie très différente dans la région du soufre.

Dans la forme « A », l'atome de soufre est *exo* comme le carbone C_5 et la liaison $S \rightarrow O$ est axiale tandis que les liaisons C—Cl sont équatoriales. Dans la forme « B », l'atome de soufre est « *endo* », la liaison $S \rightarrow O$ équatoriale et les deux liaisons C—Cl axiales. Sur le tableau suivant, on a reporté la distance des atomes aux plans moyens de chacun des cycles.



Il apparaît que la symétrie générale du squelette bicyclique est différente pour les deux formes « A » et « B ». Pour la première, la conformation serait du type couronne (C_{2v}), les deux cycles adoptant la forme enveloppe (C_s); pour la deuxième, la molécule serait en conformation bateau-chaise twistée, les deux cycles adoptant une forme demi-chaise (C_2).

TABLEAU

		Cycle « thiophanne »					Cycle « dioxalanne »				
Mol.	Forme	S*	C_4	C_3	C_2	C_1	O_2	C_2	C_3	O_3	C_5^*
1	A	—1,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	—0,01	0,00	—0,53
2	B	—0,80	—0,01	0,06	—0,02	0,09	0,01	—0,13	0,05	—0,01	—0,42
3	B	0,77	—0,05	0,13	—0,09	0,04	0,03	—0,14	0,09	—0,03	—0,39

N. B. — Les atomes S* et C_5^* n'ont pas été utilisés pour le calcul des plans.

Aucun calcul d'énergie de conformation n'a encore été fait sur les dérivés étudiés ici, mais il est intéressant de noter qu'à l'état cristallin, les dérivés (I) ([10]) et (IV) ([3]) sont en conformation bateau-chaise de symétrie générale C_s. C'est aussi la forme de la biotine cristallisée ([8]) et de l'un de ses dérivés ([9]).

Les calculs ultérieurs permettront de préciser si les conformations du sulfoxyde dichloré cristallisé sont exactement les formes extrêmes C_s et C_2 ou si ce sont des formes intermédiaires approchées.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

(1) R. LETT, S. BORY, B. MOREAU et A. MARQUET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2299.
(2) (*a*) R. LETT et A. MARQUET, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2851; (*b*) *Ibid.*, p. 2855.
(3) C. STORA et A. MARQUET, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 97.
(4) S. BORY, R. LETT, B. MOREAU et A. MARQUET, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1323.

(5) A. Marquet, Communication personnelle.

(6) (a) G. Germain et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 91; (b) G. Germain. P. Main et M. N. Woolfson, Ibid., B 26, 1970, p. 274.

(7) (a) K. S. Pitzer et W. E. Donath, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3213; (b) J. B. Hendrickson, *Ibid.*, 83, 1961, p. 4537.

(8) W. Traub, *Nature*, 178, 1956, p. 649.

(9) C. Bonnemère, J. A. Hamilton, L. K. Steinrauf et J. Knappe, *Biochemistry*, 4, 1965, p. 240.

(10) C. Stora (à paraître).

O. L.-S. et F. R. :

Laboratoire de Cristallochimie,
C. N. R. S.,
Tour 44,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris;*

M.-Cl. P.-B. :

Laboratoire de Minéralogie
et de Cristallographie,
Université de Paris VI,
Tour 16,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure cristalline du* N-*acétyl*-DL-*leucyl-éthylamide*. Note (*) de MM. **André Aubry**, **Michel Marraud**, **Jean Protas** et **Jean Néel**, présentée par M. Jean Wyart.

Le N-acétyl-DL-leucyl-éthylamide cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial A $2/a$, avec les constantes réticulaires : $a = 8{,}53$ Å; $b = 17{,}00$ Å; $c = 20{,}38$ Å; $\beta = 118{,}00°$; $d_{calc} = 1{,}025$ g.cm^{-3}; V = 2 592 Å^3; Z = 8. La structure a été résolue par une méthode de détermination directe des phases. L'indice résiduel R obtenu à partir de 1 363 réflexions est de 0,104. Les angles φ, ψ, χ_i et ω_i sont donnés.

Les cristaux de N-acétyl-DL-leucyl-éthylamide ont été obtenus par recristallisation lente à partir d'une solution dans l'acétate d'éthyle.

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur un diffractomètre automatique « Nonius » CAD 3, avec le rayonnement K_α du cuivre. Sur les 1 887 réflexions enregistrées, 1 363 ont été conservées jusqu'à l'obtention des résultats. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée. La structure a été résolue par une méthode directe de détermination des phases [(1), (2)]. L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique individuel et anisotrope conduit à l'indice résiduel R = 0,104. Le tableau I donne les

TABLEAU I

Coordonnées atomiques et coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) *défini par*
$T_j = \exp[-(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + \beta_{12} hk + \beta_{13} hl + \beta_{23} kl)]$
(L'écart type $10^4\,\sigma$ sur les coordonnées figure entre parenthèses)

	x	*y*	*z*	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C (1).......	3 018 (8)	959 (4)	1 940 (4)	272	48	45	— 8	137	— 6
C (2).......	1 203 (9)	1 225 (5)	1 855 (5)	223	70	76	—10	173	— 4
C (3).......	5 802 (7)	1 357 (4)	1 996 (3)	191	46	41	3	98	—12
C (4).......	7 191 (9)	1 393 (3)	2 802 (4)	275	34	40	— 1	99	5
C (5).......	10 083 (15)	862 (7)	3 777 (7)	358	84	49	5	55	29
C (6).......	6 249 (9)	1 967 (4)	1 554 (4)	240	66	40	32	93	— 7
C (7).......	5 015 (12)	1 921 (5)	728 (4)	316	83	45	—19	115	— 1
C (8).......	5 397 (18)	2 613 (10)	328 (7)	546	156	73	33	193	—29
C (9).......	5 233 (23)	1 124 (9)	393 (6)	713	140	53	49	156	—37
O (1).......	3 469 (7)	265 (3)	2 015 (4)	413	37	91	3	247	4
O (2).......	7 188 (8)	1 893 (3)	3 249 (3)	386	49	45	— 3	110	— 8
N (1).......	4 066 (7)	1 535 (3)	1 911 (3)	196	39	47	16	107	— 2
N (2).......	8 501 (8)	859 (4)	3 007 (4)	267	46	43	2	50	18
H (C 7)....	3 472 (167)	1 836 (67)	782 (80)	405	80	71	0	159	0
H 1 (C 6)...	6 193 (116)	2 532 (53)	1 795 (49)	300	59	52	0	118	0
H 2 (C 6)...	7 746 (125)	1 860 (48)	1 719 (56)	300	59	52	0	118	0
H (N 1)....	3 761 (107)	2 109 (48)	1 766 (51)	203	40	36	0	80	0
H (C 3)....	5 732 (98)	719 (44)	1 835 (40)	201	39	35	0	79	0
H (N 2)....	8 194 (124)	291 (60)	2 615 (58)	335	66	59	0	132	0
C (10)......	10 198 (31)	—128 (14)	3 961 (17)	224	43	39	0	58	0
C (10 A)....	11 125 (29)	140 (19)	3 915 (20)	224	43	39	0	58	0
C (10 B)....	11 604 (41)	815 (61)	3 796 (25)	224	43	39	0	58	0
C (10 C)....	9 647 (53)	548 (27)	4 072 (31)	224	43	39	0	58	0
C (10 D)....	1 155 (29)	1 318 (38)	3 845 (38)	224	43	39	0	58	0

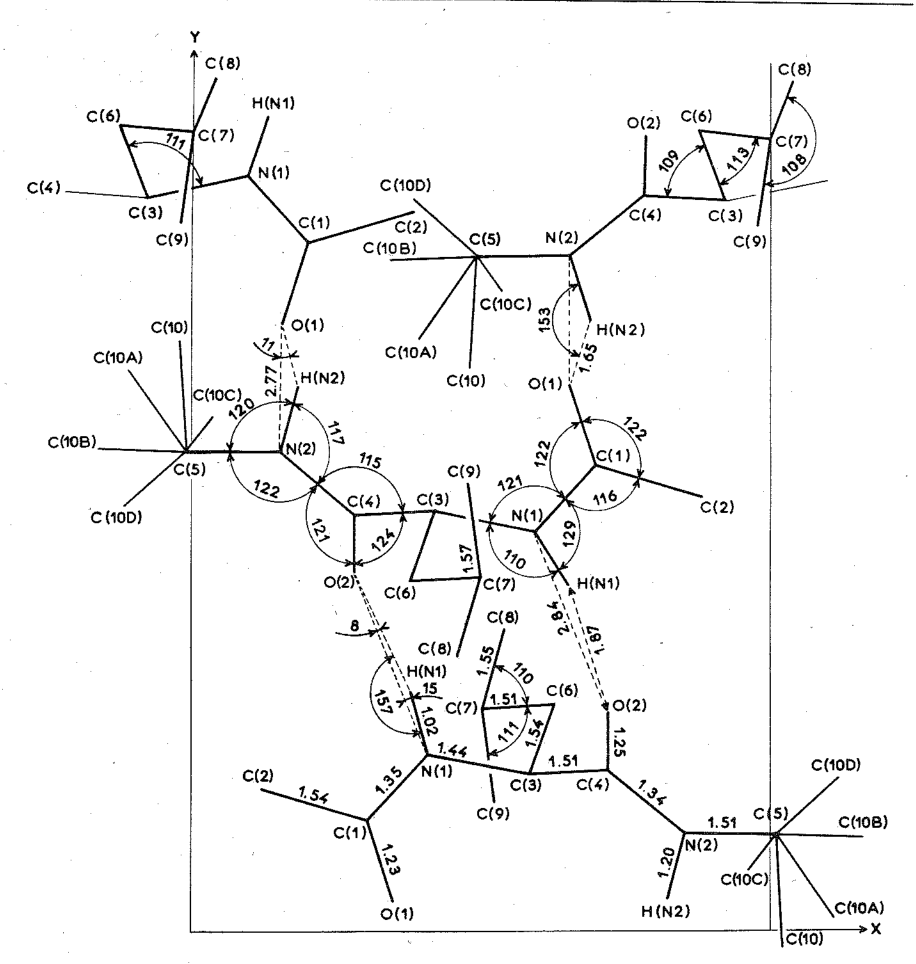


Fig. 1. — Les distances sont en angströms et les angles en degrés.

valeurs des coordonnées et de l'agitation thermique de chaque atome. La figure 1 montre la conformation de la molécule ainsi que les distances interatomiques et angles valentiels.

La conformation de la molécule est comparable à celle du DL-acétylleucine N-méthylamide ([3]) (tableau III). Les liaisons peptidiques sont contenues dans deux plans et les écarts aux plans moyens figurent dans le tableau II. Les angles dièdres φ, ψ, χ_i et ω_i,

TABLEAU II

Écarts des atomes aux plans peptidiques (Å)

Premier plan peptidique (Plan I) :

O (1) : —0,005; N (1) : —0,013; C (1) : 0,005; C (2) : 0,004; C (3) : 0,008

Deuxième plan peptidique (Plan II) :

O (2) : 0,000; N (2) : —0,040; C (3) : 0,027; C (4) : —0,022; C (5) : 0,035

calculés d'après les propositions de la commission IUPAC-IUB [4] adoptent les valeurs indiquées dans le tableau III.

TABLEAU III

	Nos valeurs	[3]	Angle	Liaison	Nos Valeurs	[3]
φ	— 91°	(— 94°)	ω_1	C (2)—C (1)—N (1)—C (3)	179°	(177°)
ψ	144	(139)	ω_2	O (1)—C (1)—N (1)—C (3)	2	(0,8)
χ_1	296	(303)	ω_3	C (3)—C (4)—N (2)—C (5)	174	(174)
$\chi_{2/C(8)}$	173	(186)	ω_4	O (2)—C (4)—N (2)—C (5)	357	(356)
$\chi_{2/C(9)}$	294	(311)				

Au cours de la résolution de la structure le radical éthyle, et en particulier l'atome C (10) situé du côté de la fonction amide C terminal s'est révélé fortement délocalisé dans l'espace

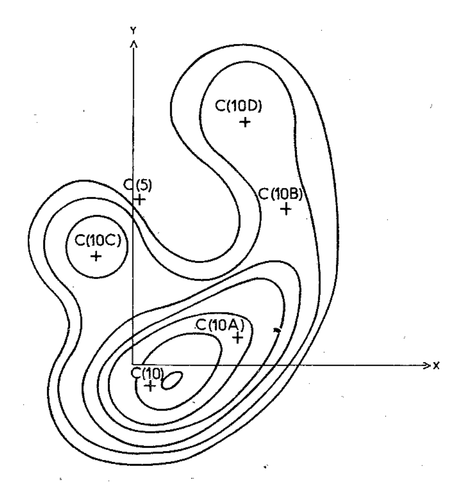


Fig. 2. — Projection de la densité électronique autour de l'atome C (5) entre les niveaux Z = 0,36 et Z = 0,44.

La figure 2 montre la répartition de la densité électronique au voisinage de l'atome C (5). Pour rendre compte au mieux de ce désordre atomique, nous avons placé cinq pseudo-atomes de carbone dont nous avons affiné les coordonnées et les facteurs d'occupation de sites en fixant le facteur d'agitation thermique isotrope égal au facteur de Debye moyen des atomes de carbone. Les poids, dont la somme est sensiblement égale à l'unité, se répartissent de la façon suivante : C (10) = 0,31, C (10 A) = 0,28, C (10 B) = 0,13, C (10 C) = 0,17, C (10 D) = 0,10. Cette amélioration est cependant insuffisante pour interpréter convenablement les distances et angles valentiels avec les atomes N (2) et C (5), car le désordre atomique ne semble pas uniquement limité au carbone C (10) du méthyle terminal. La planéïté moins satisfaisante observée pour le deuxième plan peptidique trouve certainement son origine dans ce désordre.

Chaque molécule énantiomère est reliée à deux molécules de mêmes configurations absolues au moyen de deux liaisons hydrogène symétriques de longueur 2,77 Å et à une molécule isomère par deux liaisons hydrogène symétriques de longueur 2,84 Å.

Ce mode d'empilement est identique à celui du DL-acétylleucine N-méthylamide ([3]). Les molécules unies par les liaisons hydrogènes forment des couches parallèles au plan (001). Les résidus leucyle sont tournés vers l'extérieur de ces couches et assurent la cohésion cristalline à l'aide de liaisons de Van der Waals.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

([1]) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A, 27, 1971, p. 368.
([2]) G. Germain et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 91.
([3]) T. Ichikawa et Y. Iitaka, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 1824.
([4]) *Biol. Chem.*, 9, 1970, p. 3471-3479.

A. A. et J. P. :
Laboratoire
de Minéralogie-Cristallographie,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 162,
Université de Nancy I,
Centre de 2e cycle,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex ;*

M. M. et J. N. :
Laboratoire
de Chimie physique macromoléculaire,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 23,
E. N. S. I. C.,
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation de composés lamellaires d'un type nouveau par action des métaux alcalins lourds sur le ternaire* $KC_8H_{2/3}$. Note (*) de MM. **Philippe Lagrange**, **André Métrot** et **Albert Hérold**, transmise par M. Georges Champetier.

La formation du ternaire $KC_8H_{2/3}$ par action de l'hydrogène sur KC_8 entraîne le passage du premier au second stade : dans le composé hydrogéné, les intervalles entre feuillets sont alternativement vides et occupés par une double couche métallique. L'insertion de nouvelles quantités de métaux alcalins dans les intervalles libres conduit à des composés inédits, de formule générale $K_2C_8H_{4/3}$, MC_8 (M = K, Rb, Cs) qui contiennent des couches insérées de nature et d'épaisseur différentes.

Le ternaire $KC_8H_{2/3}$ a été jusqu'ici considéré comme un composé du premier stade au même titre que le composé KC_8 dont il dérive par hydrogénation directe [(1) à (4)].

Or, l'étude aux rayons X d'échantillons de ce ternaire préparé à partir de fibres de carbone à texture fortement orientée a permis d'isoler les réflexions *00l* et de déterminer sans

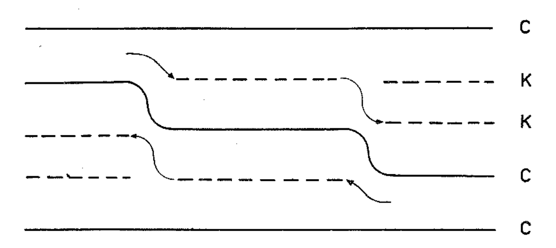


Fig. 1. — Schéma de passage de la phase KC_8 à la phase $KC_8H_{2/3}$.

ambiguïté la période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ normal aux plans des feuillets : la valeur trouvée, soit 11,88 Å (*au lieu de* 5,32 Å *pour* KC_8) est incompatible, dans l'hypothèse du premierstade, avec la dilatation de 7 à 8 % selon l'axe $\vec{c}$ mesurée par pycnométrie gazeuse.

On est donc amené à considérer $KC_8H_{2/3}$ comme un composé du deuxième stade, dans lequel la moitié des intervalles entre feuillets sont vides, et dont les autres contiennent une double couche d'atomes de potassium, les feuillets adjacents étant distants de 8,53 Å (11,88 − 3,35). L'hypothèse d'un troisième stade, qui impliquerait le regroupement des atomes métalliques dans un intervalle sur trois, est exclu pour des raisons stériques.

Le meilleur accord entre les intensités des réflexions *00l* calculées et celles mesurées au diffractomètre à compteur est obtenue pour une distance de 2,45 Å entre les plans contenant les centres des atomes de potassium. En raison du faible facteur de diffusion des atomes d'hydrogène, leur position ne peut être déduite des diagrammes de diffraction X, et reste à préciser.

Comme le montre la figure 1, le mécanisme du passage du premier au deuxième stade lors de l'hydrogénation peut s'expliquer par un simple regroupement des atomes métalliques à l'intérieur de chaque intervalle avec création d'une *structure à feuillets plissés*, qui a déjà fait l'objet d'une Note antérieure (5).

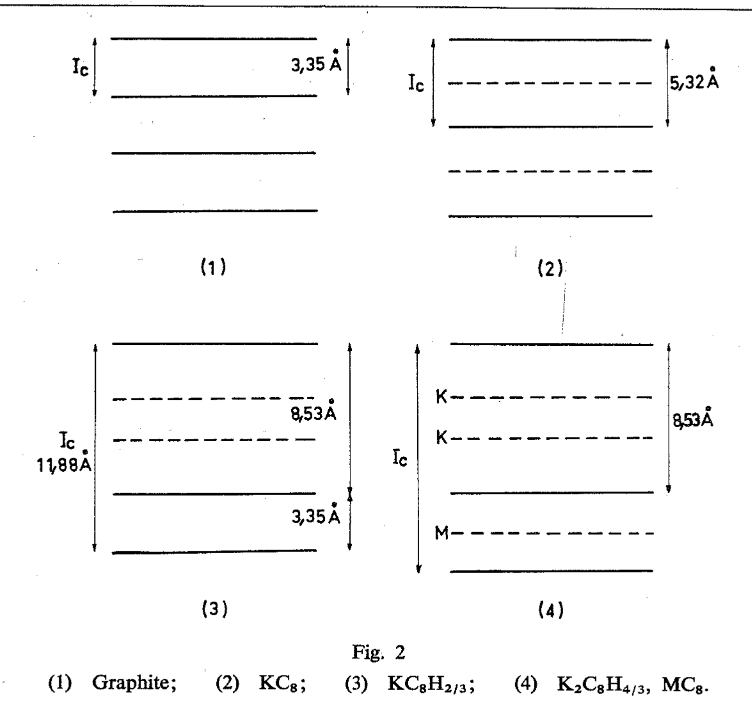


Fig. 2

(1) Graphite; (2) KC_8; (3) $KC_8H_{2/3}$; (4) $K_2C_8H_{4/3}$, MC_8.

L'existence d'intervalles vides dans la structure de $KC_8H_{2/3}$ donnait l'espoir d'y insérer de nouvelles quantités de métal. Effectivement, ce composé réagit avec les métaux alcalins lourds selon l'équation

$$2\,KC_8H_{2/3}+M \rightarrow K_2C_8H_{4/3},\ MC_8 \qquad (M = K, Rb, Cs).$$

La couleur cuivre des produits de réaction diffère nettement de la couleur mordorée des phases MC_8 et de la couleur bleue de $KC_8H_{2/3}$.

Comme le montre le tableau ci-dessous, la période d'identité I_{C_M} de ces composés, mesurée par voie radiocristallographique est sensiblement égale à la valeur calculée par addition à la période d'identité I_{C_O} de $KC_8H_{2/3}$ d'un incrément I_M qui est l'accroissement de distance interplanaire produit par l'insertion du métal M dans le graphite.

TABLEAU

M	I_M	$I_{C_M\ calc}$	$I_{C_M\ mes}$
K........................	1,97 Å	13,85 Å	13,80 Å
Rb........................	2,27	14,15	14,15
Cs........................	2,58	14,46	14,45

L'ensemble de ces résultats confirme l'appartenance au deuxième stade de $KC_8H_{2/3}$ et suggère que les composés *de biinsertion* $K_2C_8H_{4/3}$, MC_8 comportent des couches insérées de nature et d'épaisseur différentes (*fig.* 2) :

– une double couche octale de potassium hydrogénée;

– une couche octale du métal M, comparable à celles existant dans les phases MC_8.

Cependant la liaison entre cette couche octale et les feuillets qui l'encadrent est faible : traités par l'hydrogène à l'ambiante, les composés de biinsertion se transforment en un mélange de $KC_8H_{2/3}$ et d'hydrure alcalin MH. Le phénomène se produit même lorsque le métal biinséré est le césium, alors que CsC_8 ne réagit pas avec l'hydrogène. Cette faiblesse de la liaison métal-carbone explique que l'insertion du lithium et du sodium dans $KC_8H_{2/3}$ n'ait pu être obtenue.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

(1) A. Hérold et D. Saehr, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 545.
(2) D. Saehr et A. Hérold, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 11, 1965, p. 3130-3136.
(3) M. Colin et A. Hérold, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1302.
(4) M. Colin et A. Hérold, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 6, 1971, p. 1982-1990.
(5) N. Daumas et A. Hérold, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 373.

Laboratoire
de Chimie minérale appliquée,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques composés oxygénés de l'antimoine* (III) *en présence d'alcalin.* Note (*) de Mme **Colette Giroux-Maraine**, MM. **Philippe Maraine** et **Roger Bouaziz**, présentée par M. Georges Champetier.

Isolés, par synthèse hydrothermale, sous la forme de monocristaux, quelques antimonites de sodium ont été caractérisés. Le composé $Na_2Sb_4O_7$ est monoclinique ($a = 11{,}030$ Å, $b = 16{,}920$ Å, $c = 9{,}645$ Å, $\beta = 149{,}4°$) avec les groupes d'espace $C_{2/c}$ ou C_c. Le composé $NaSb_3O_5.H_2O$ est orthorhombique de paramètres : $a = 11{,}527$ Å, $b = 19{,}280$ Å et $c = 13{,}109$ Å. L'antimonite $NaSbO_2$ ne présente pas d'isotypie avec les composés de formule $NaB^{III}O_2$.

Les composés oxygénés de l'antimoine (III) et d'un métal alcalin ne semblent avoir été étudiés qu'en solution aqueuse par Scholder et Merbeth ([1]). Les phases mentionnées, lors de l'établissement de l'isotherme 20°C du ternaire eau-oxyde de sodium-sesquioxyde d'antimoine, sont les suivantes : $NaSbO_3$, $Na_2Sb_4O_7$ et $NaSb_3O_5.H_2O$. Ces auteurs ne fournissent aucune indication quant à la nature cristalline des solides. L'étude du comportement thermique des phases en milieu fondu est difficilement accessible par suite de l'agressivité du sesquioxyde d'antimoine vis-à-vis des métaux nobles, de sa volatilité et de son caractère réducteur. De plus, les mixtes riches en oxyde alcalin conduisent volontiers à des produits vitreux.

Dans ce travail, quelques espèces ont été isolées en opérant sur des solutions aqueuses portées à ébullition sous reflux ou sous pression hydrothermale vers 300°C dans un appareillage décrit par ailleurs ([2]); cette dernière façon d'opérer fournit plus aisément des monocristaux. Les produits de départ sont l'oxyde d'antimoine (III) recristallisé à partir de solutions chlorhydriques sous la forme orthorhombique et l'hydroxyde de sodium. Les constituants sont dosés par spectrophotométrie de l'alcalin et par la méthode au bromate de potassium pour l'antimoine.

Le composé $NaSbO_2$ cristallise anhydre sous la forme de fines paillettes jaunes à partir de solutions de rapport molaire oxyde de sodium/sesquioxyde d'antimoine voisin de 12. Le produit s'hydrolyse facilement à l'atmosphère ambiante pour conduire à un autre antimonite $Na_2Sb_4O_7$. A l'air, l'oxydation débute vers 475°C et s'achève vers 620°C pour fournir l'antimonite $NaSbO_3$ hexagonal décrit par Schrewelius ([3]). Le spectre de diffraction obtenu avec le rayonnement $\lambda = 1{,}54051$ Å du cuivre, donne les distances réticulaires rassemblées dans le tableau I. Aucune isotypie n'a pu être relevée avec les composés de formule $NaBO_2$ avec B^{III} = Fe, Cr, Al, Ga [([4]), ([5])].

TABLEAU I

($NaSbO_2$)

4,61	(100)	$2{,}47_5$	(55)	1,848	(10)	1,596	(40)	$1{,}436_5$	(2)
4,42	(80)	$2{,}32_5$	(20)	1,810	(1)	1,580	(10)	1,416	(10)
3,74	(20)	2,300	(4)	1,775	(30)	1,548	(10)	1,384	(2)
3,01	(2)	2,274	(15)	1,748	(30)	$1{,}533_5$	(15)	1,373	(20)
$2{,}92_5$	(70)	2,252	(15)	1,713	(40)	1,476	(4)	1,356	(2)
$2{,}82_5$	(60)	2,154	(70)	1,678	(4)	1,468	(8)	$1{,}344_5$	(4)
2,74	(55)	1,89	(4)	1,664	(10)	1,466	(8)	1,328	(2)
2,65	(90)	1,875	(60)	1,635	(50)	$1{,}453_5$	(2)	1,315	(6)
$2{,}57_5$	(15)	1,868	(2)	1,620	(4)	1,440	(2)		

Le composé $Na_2Sb_4O_7$ est isolé à partir de solutions de rapports molaires Na_2O/Sb_2O_3 compris entre 15,5 et 22. L'étude du monocristal sur chambre de Weissenberg conduit aux paramètres :

$$a = 11{,}030\ \text{Å},\qquad b = 16{,}920\ \text{Å},\qquad c = 9{,}645\ \text{Å},\qquad \beta = 149{,}4^\circ.$$

Les conditions de réflexion sont compatibles avec les groupes d'espace $C_{2/c}$ ou C_c. La maille renferme quatre motifs; la densité calculée (4,67) est en accord avec la valeur expérimentale 4,58 ± 0,05. Le diagramme de poudre indexé conduit au tableau II.

TABLEAU II

($Na_2Sb_4O_7$)

I_{obs}	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\ k\ l$
15	8,466	8,460	0 2 0
10	5,370	5,362	1 1 0 $\bar{1}$ 1 0
40	4,817	4,817	2 0 $\bar{2}$
2	4,609	4,599	2 1 $\bar{1}$
60	4,308	4,291	0 2 $\bar{1}$
40	4,226	4,230	0 4 0
60	4,168	4,161	2 2 $\bar{1}$
40	4,011	3,993	1 3 0 $\bar{1}$ 3 0
20	3,670	3,665	1 1 $\bar{2}$
15	3,511	3,507	3 1 $\bar{2}$
15	3,230	3,224	0 4 $\bar{1}$
4	3,170	3,167	2 4 $\bar{1}$
2	3,157	3,155	3 1 $\bar{3}$
60	3,125	3,125	1 3 $\bar{2}$
80	3,025	3,025	3 3 $\bar{2}$
100	2,829	2,827	2 0 0 0 6 0
80	2,817	2,820	2 1 $\bar{3}$
2	2,717	2,712	$\bar{1}$ 1 $\bar{1}$
2	2,704	2,703	4 1 $\bar{3}$
4	2,685	2,681	2 2 0 $\bar{2}$ 2 0
15	2,646	2,646	3 1 $\bar{1}$
2	2,604	2,605	4 2 $\bar{3}$
2	2,513	2,514	1 5 $\bar{2}$
2	2,492	$2{,}489_5$	0 0 $\bar{2}$
2	2,453	2,454	0 6 $\bar{1}$
4	2,434	2,434	2 6 $\bar{2}$
2	2,409	2,409	4 0 $\bar{4}$
60	2,366	2,366	0 1 $\bar{2}$
2	2,351	2,350	2 4 0 $\bar{2}$ 4 0
2	2,330	$2{,}329_5$	3 5 $\bar{3}$
15	2,317	$2{,}316_5$	4 2 $\bar{4}$
1	2,299	$2{,}299_5$	4 2 $\bar{2}$
1	2,157	2,157	2 7 $\bar{1}$
2	2,144	$2{,}145_5$	0 4 $\bar{2}$
4	2,130	$2{,}128_4$	4 5 $\bar{3}$
2	2,099	2,100	3 5 $\bar{1}$
15	2,092	2,093	4 4 $\bar{4}$
2	2,079	$2{,}080_5$	4 4 $\bar{2}$
2	2,059	$2{,}058_7$	5 1 $\bar{3}$
10	2,032	$2{,}032_4$	5 3 $\bar{4}$ 1 7 $\bar{2}$
2	2,003	2,004	2 6 $\bar{3}$ 3 7 $\bar{2}$

Le composé $NaSb_3O_5.H_2O$ cristallise sous la forme de plaquettes souvent accolées, à partir de solutions de rapport molaire égal à 24,2. La symétrie du cristal est orthorhombique d'après le diagramme de Laue en transmission. Les paramètres déterminés sur cristal tournant et clichés de Weissenberg donnent les valeurs :

$$a = 11{,}527\ \text{Å},\qquad b = 19{,}280\ \text{Å}\qquad \text{et}\qquad c = 13{,}109\ \text{Å}.$$

La densité calculée sur la base de 16 motifs est égale à 4,51, elle confirme la valeur expérimentale ($d = 4{,}48 \pm 0{,}05$). Les distances réticulaires sont rassemblées sur le tableau III.

TABLEAU III

($NaSb_3O_5 . H_2O$)

I	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	h k l	I	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	k h l
20.........	10,84	10,84	0 1 1	1.........	3,767	3,768	3 1 0
30.........	9,61	9,64	0 2 0	1.........	3,682	3,680	1 4 2
1.........	7,893	7,897	1 1 1	2.........	3,559	$3,558_6$	2 4 1
4.........	6,553	6,554	0 0 2	3.........	3,483	3,482	2 0 3
2.........	6,435	6,440	1 2 1	3.........	3,430	3,427	2 1 3
1.........	5,767	5,764	2 0 0	2.........	3,281	3,277	0 0 4
20.........	5,517	5,522	2 1 0	80.........	3,241	3,237	0 4 3
1.........	5,427	5,426	0 2 2	5.........	3,212	3,213	0 6 0
6.........	5,273	5,276	2 0 1	100.........	3,132	3,134	3 2 2
3.........	5,092	5,089	2 1 1	3.........	3,061	3,061	2 3 3
15.........	4,946	4,947	2 2 0	2.........	3,005	3,004	3 4 0
3.........	4,818	4,820	0 4 0	15.........	2,947	2,946	3 3 2
4.........	4,267	4,264	1 3 2	8.........	2,928	$2,928_5$	3 4 1
1.........	4,227	4,224	2 1 2	4.........	2,880	2,879	2 5 2 / 4 0 0
10.........	4,082	4,078	2 3 1	1.........	2,851	2,850	4 1 0
20.........	4,000	3,997	1 1 3	2.........	2,824	2,823	2 4 3

Par chauffage à l'air vers 120°C, le composé anhydre $NaSb_3O_5$ est obtenu sous la forme d'un produit mal cristallisé. Cependant des monocristaux ont pu être isolés en opérant sous pression. Une étude est en cours sur ce dernier antimonite.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

(1) R. SCHOLDER et H. MERBETH, *J. Prakt. Chem.*, 4 (5), 1958, p. 260.
(2) R. BOUAZIZ, *Ann. Chim. France*, 1961, p. 345.
(3) N. SCHREWELIUS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 238, 1938, p. 241.
(4) F. BERTAUT et P. BLUM, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 429.
(5) R. HOPPE, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 45.

Laboratoire de Chimie minérale et structurale,
Faculté des Sciences et Techniques,
Université de Rouen,
6, boulevard de Broglie,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau composé ternaire oxygéné du magnésium :* K_6MgO_4. Note (*) de MM. **Jean-Claude Bardin, Michel Avallet** et **Maurice Cassou,** présentée par M. Gaston Charlot.

La synthèse de K_6MgO_4 a été réalisée par réaction des oxydes K_2O et MgO à 800°C. L'étude de monocristaux a montré que K_6MgO_4 est hexagonal, les groupes spatiaux possibles sont P $6_3/m\,m\,c$, P $6_3\,m\,c$, P $\bar{6}\,2\,c$. Les paramètres de la maille, qui contient deux groupements formulaires, ont pour valeur :

$$a = 8,478\ \text{Å}, \qquad c = 6,58_5\ \text{Å}.$$

Les oxydes alcalins sont très réactifs. Ils réagissent à température relativement basse avec la plupart des autres oxydes en formant des sels. De telles réactions n'ont cependant pas été observées, à notre connaissance, avec des oxydes alcalinoterreux. Dans le cadre d'une étude plus générale, nous avons mis en évidence une réaction entre les oxydes K_2O et MgO. L'exposé de la méthode de synthèse et les caractéristiques cristallographiques de K_6MgO_4, combinaison de ces deux oxydes, font l'objet de cette Note.

Deux types différents d'essais ont permis l'élaboration de K_6MgO_4 : D'une part le simple chauffage de l'oxyde K_2O dans des creusets de magnésie frittée et d'autre part celui d'un mélange des deux oxydes en poudre, contenu également dans des creusets de magnésie frittée. Les essais ont été réalisés dans un réacteur en quartz, les creusets étant placés sur un support également en quartz, mais protégés par un chemisage de magnésie frittée. L'oxyde de potassium étant volatil, les essais ont été conduits en atmosphère statique d'azote anhydre sous une pression de 400 Torr environ. Après chaque essai le produit de réaction a été soumis à des examens par diffraction X (diagrammes de poudres) après broyage en boîte à gants et à l'analyse chimique par spectrophotométrie d'absorption atomique pour les éléments potassium et magnésium (1), après une mise en solution aqueuse. Les résultats les plus significatifs sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

Essais	Conditions expérimentales	Diagramme de poudre	Analyse chimique (*)
K_2O en creuset de MgO	1 h à 700°C	$K_6MgO_4 + K_2O$	2,1
	1 » 800 »	$K_6MgO_4 + K_2O$ (très faible)	3,0-3,2
	1 » 900 »	$K_6MgO_4 + K_2O$ (très faible)	2,9
Mélanges de poudres :			
Rapports initiaux (*) 1	1 h à 800°C	K_6MgO_4 + MgO	–
2	3 » 800 »	K_6MgO_4 + MgO	2,5
3	3 » 800 »	$K_6MgO_4 + K_2O$	4,1
2,5	3 » 800 »	Aiguilles monocristallines de K_6MgO_4	3,0-3,2

(*) Les proportions du mélange initial et les résultats de l'analyse chimique sont exprimés en rapport molaire K_2O/MgO.

Un excès de l'un ou de l'autre des oxydes MgO et K_2O est perceptible sur les diagrammes de poudres, ce qui établit que K_6MgO_4 est une espèce cristalline unique dans le système MgO-K_2O, dans les conditions de nos expérimentations. Aucun déplacement notable des raies caractéristiques de cette espèce n'a été observé en faisant varier la composition des mélanges d'oxydes initiaux. Les produits de réaction obtenus sont très hétérogènes. Les résultats d'analyse ne sont donc pas exactement représentatifs du produit obtenu, considéré dans son ensemble. Le seul résultat vraiment représentatif est celui qui découle de l'examen des aiguilles cristallines recueillies. Dans ce cas l'analyse chimique conduit au rapport molaire K_2O/MgO de 3, puisque celui-ci ne peut être qu'un rapport simple, et par conséquent à la formulation K_6MgO_4.

TABLEAU II

Diagramme de cristal tournant autour de [001]

Strate équatoriale				Strate n° 1			
Intensité	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\ k\ i\ l$	Intensité	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\ k\ i\ l$
mf	7,31	7,34	$1\ 0\ \bar{1}\ 0$	mf	3,20	3,20	$0\ 2\ \bar{2}\ 1$
f	4,23	4,22	$1\ 1\ \bar{2}\ 0$	F	2,55	$2,55_5$	$2\ 1\ \bar{3}\ 1$
mf	2,77	2,77	$2\ 1\ \bar{3}\ 0$	mF	2,29	2,29	$3\ 0\ \bar{3}\ 1$
mF	2,44	2,44	$3\ 0\ \bar{3}\ 0$	f	1,77	1,77	$4\ 0\ \bar{4}\ 1$
F	2,11	2,11	$2\ 2\ \bar{4}\ 0$	m	1,63	1,63	$3\ 2\ \bar{5}\ 1$
f	1,83	$1,83_5$	$4\ 0\ \bar{4}\ 0$	m	1,56	$1,55_6$	$4\ 1\ \bar{5}\ 1$
mf	1,466	1,468	$5\ 0\ \bar{5}\ 0$	mF	1,433	1,433	$5\ 0\ \bar{5}\ 1$
m	1,410	1,413	$3\ 3\ \bar{6}\ 0$	f	1,358	$1,357_5$	$4\ 2\ \bar{6}\ 1$
mf	1,386	1,387	$4\ 2\ \bar{6}\ 0$	tf	1,295	1,293	$5\ 1\ \bar{6}\ 1$
f	1,221	1,224	$6\ 0\ \bar{6}\ 0$	mf	1,189	1,187	$4\ 3\ \bar{7}\ 1$
f	1,206	1,207	$4\ 3\ \bar{7}\ 0$	m	1,158	1,157	$5\ 2\ \bar{7}\ 1$
m	1,174	1,176	$5\ 2\ \bar{7}\ 0$	f	1,034	1,036	$5\ 3\ \bar{8}\ 1$
f	1,048	1,049	$5\ 3\ \bar{8}\ 0$	tf	1,000	1,006	$6\ 2\ \bar{8}\ 1$
f	1,017	1,018	$6\ 2\ \bar{8}\ 0$	tf	0,915	0,916	$6\ 3\ \bar{9}\ 1$
mf	0,9715	0,9725	$7\ 1\ \bar{8}\ 0$	tf	0,9083	0,9089	$8\ 0\ \bar{8}\ 1$
tf	0,9390	0,940	$5\ 4\ \bar{9}\ 0$	mf	0,8883	0,8887	$7\ 2\ \bar{9}\ 1$
f	0,8966	0,8970	$7\ 2\ \bar{9}\ 0$	tf	0,8184	0,8196	$7\ 3\ \overline{10}\ 1$
tf	0,8588	0,8593	$8\ 1\ \bar{9}\ 0$	ttf	0,8343	0,8353	$6\ 4\ \overline{10}\ 1$
mF	0,8473	0,8478	$5\ 5\ \overline{10}\ 0$	tf	0,8079	0,8096	$9\ 0\ \bar{9}\ 1$
f	0,8420	0,8420	$6\ 4\ \overline{10}\ 0$	mf	0,7944	0,7952	$8\ 2\ \overline{10}\ 1$
f	0,8008	0,8011	$8\ 2\ \overline{10}\ 0$				

F : Forte; mF : moyenne Forte; m : moyenne; f : faible; tf : très faible; mf : moyenne faible.

L'existence du groupement anionique MgO_4^{6-} a déjà été invoquée pour expliquer les spectres d'émission de rayons X de la magnésie (2). Dans le cas du béryllium, les groupements BeO_4^{6-} existent dans la plupart des minerais (3).

La densité des cristaux de K_6MgO_4 a été déterminée par la mesure de leur vitesse de chute en milieu liquide (4). Les solvants utilisés sont le tétrachlorure de carbone, le benzène et le cyclohexane, le cristal de comparaison étant du sulfate de potassium ($d = 2{,}66$). Deux cristaux différents de K_6MgO_4 ont donné lieu à des mesures. Les valeurs obtenues sont respectivement : $d = 2{,}6$ et $2{,}4$.

Au cours du refroidissement lent le composé K_6MgO_4 cristallise sous forme d'aiguilles dont la longueur – dans les conditions expérimentales retenues – peut atteindre 6 mm et dont la section est un triangle équilatéral de côté environ 0,3 mm. Par fractionnement en boîte à gants de ces aiguilles il nous a été possible d'isoler des échantillons monocristallins. Ces derniers ont été scellés en capillaires de Lindemann et utilisés pour des examens par diffraction de rayons X.

Le diagramme de cristal tournant obtenu par rotation autour de l'axe des aiguilles montre que la période sur cet axe est de $6{,}58_5$ Å. De plus les strates n[os] 0 et 1 peuvent être entièrement indexées (*voir* tableau II) en faisant les hypothèses que le système est hexagonal et que l'axe de rotation coïncide avec l'axe cristallographique [0001]. Dans ces conditions le paramètre *a* est égal à 8,478 Å.

Les diagrammes de Weissemberg des plans $(h\, k\, \overline{h+k}\, 0)$ et $(h\, k\, \overline{h+k}\, 1)$ ont été effectués [5]. La répétition tous les 60 degrés de l'axe $\vec{a}^*$ et la possibilité de superposer les nœuds des plans de cote 0 et 1 du réseau réciproque ainsi obtenus montrent que l'axe d'oscillation est un axe de symétrie d'ordre 6 (ce qui affirme la validité de l'indexation du diagramme de cristal tournant). De plus ces diagrammes montrent qu'il n'existe pas d'extinctions systématiques pour les plans $(h\, k\, i\, 0)$ alors que toutes les réflexions $(h\, h\, \overline{2h}\, 1)$ sont éteintes.

Le plan du réseau réciproque contenant les vecteurs $\vec{a}^*$ et $\vec{c}^*$ a été tracé par la méthode de précession de Büerger. Le cliché montre que les réflexions $(0 0 0\, l)$ sont éteintes pour *l* impair.

TABLEAU III

Diagramme de poudre

Rayonnement $CuK_{\alpha_{12}}$

Chambre cylindrique : 360 mm

Intensité	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	h k i l	Intensité	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	h k i l
m	7,31	7,34	1 0 $\bar{1}$ 0	mF	1,499	1,502	0 2 $\bar{2}$ 4
f	4,23	4,22	1 1 $\bar{2}$ 0	tf	1,466	1,468	5 0 $\bar{5}$ 0
tf	3,67	3,67	2 0 $\bar{2}$ 0	m	1,432	1,433	5 0 $\bar{5}$ 1
tf	3,28	3,29	0 0 0 2	mf	1,412	1,413	3 3 $\bar{6}$ 0
m	3,20	3,206	0 2 $\bar{2}$ 1	tf	1,388	1,387	4 2 $\bar{6}$ 0
m	2,99	3,00	0 1 $\bar{1}$ 2	tf	1,371	1,366	3 0 $\bar{3}$ 4
mf	2,77	2,77	2 1 $\bar{3}$ 0	f	1,357	1,358	4 2 $\bar{6}$ 1
F	2,55	2,557	2 1 $\bar{3}$ 1	mF	1,336	1,336	3 2 $\bar{5}$ 3
F	2,44	2,44	3 0 $\bar{3}$ 0	f	1,300	1,299	3 3 $\bar{6}$ 2
mF	2,29	2,294	3 0 $\bar{3}$ 1	f	1,296	1,295	2 2 $\bar{4}$ 4
F	2,11	2,11	2 2 $\bar{4}$ 0	mf	1,241	1,240	0 2 $\bar{2}$ 5
tf	1,95	1,945	3 1 $\bar{4}$ 1	f	1,225	1,224	6 0 $\bar{6}$ 0
m	1,88	1,884	0 2 $\bar{2}$ 3	f	1,202	1,203	6 0 $\bar{6}$ 1
tf	1,78	1,782	2 2 $\bar{4}$ 2	tf	1,190	1,190	1 2 $\bar{3}$ 5
tf	1,764	1,768	4 0 $\bar{4}$ 1	tf	1,188	1,187	4 3 $\bar{7}$ 1
tf	1,725	1,732	3 1 $\bar{4}$ 2	f	1,179	1,176	5 2 $\bar{7}$ 0
tf	1,642	1,646	0 0 0 4	f	1,157	1,157	5 2 $\bar{7}$ 1
m	1,632	1,632	3 2 $\bar{5}$ 1	tf	1,133	1,130	1 5 $\bar{6}$ 3
f	1,604	1,606	1 0 $\bar{1}$ 4	tf	1,107	1,107	5 2 $\bar{7}$ 2
f	1,551	1,556	4 1 $\bar{5}$ 1	f	1,097	1,0975	0 0 0 6
tf	1,535	1,535	1 1 $\bar{2}$ 4	tf	1,072	1,071	6 1 $\bar{7}$ 2

plus 26 raies

Le diagramme de poudre peut être entièrement indexé (*voir* tableau III). Il montre qu'il n'y a pas d'extinctions systématiques pour les plans ($h\,k\,i\,l$). On remarque également que les réflexions de type ($000\,l$) sont d'intensités faibles alors qu'elles sont intenses dans le diagramme de monocristal. Nous pensons que ces différences peuvent avoir pour cause une orientation préférentielle des grains — même après un broyage fin — dans le capillaire de Lindemann.

Le volume de la maille élémentaire hexagonale est 410 $Å^3$. Les densités théoriques que l'on obtiendrait si elle contenait un, deux, trois motifs K_6MgO_4 sont respectivement 1,31, 2,62 et 3,93. Seule la possibilité donnant deux motifs par maille (Z = 2) est donc en bon accord avec la valeur mesurée.

Des examens effectués il ressort que la seule condition d'extinction de cette phase porte sur les réflexions ($h\,h\,\overline{2\,h}\,l$) pour l impair. Cette extinction est caractéristique d'un plan de glissement c parallèle au plan ($1\,1\,\bar{2}\,0$). Il existe trois groupes d'espaces pouvant satisfaire cette condition dans le système hexagonal : $P\,6_3/m\,m\,c$; $P\,6_3\,m\,c$; $P\,\bar{6}\,2\,c$.

(*) Séance du 14 janvier 1974.

(1) Les analyses chimiques ont été réalisées au Centre par Mme Monique Chaupart.

(2) J. A. Tossel, *Géochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 1973, p. 583.

(3) D. J. Vaughan et J. A. Tossel, *American Mineralogist*, 58, 1973, p. 765.

(4) A. S. Roy, *Anal. Chem.*, 33, 1961, p. 1426.

(5) Le Service de Chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I a mis ses moyens à notre disposition pour nous permettre d'obtenir les diagrammes de Weissemberg et de Büerger.

Centre d'Études et de Recherches des Installations Gazières,
361, *avenue du Président-Wilson,*
93212 *La Plaine Saint-Denis.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Structure cristalline de la phase* $Sr_3(FeF_6)_2$.
Note (*) de M. **Regnault Von der Mühll**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude structurale est réalisée à l'aide d'un monocristal de $Sr_3(FeF_6)_2$ préalablement recuit. La symétrie est quadratique, le groupe spatial $I\,4_1$. La maille élémentaire contient 24 motifs $Sr_3(FeF_6)_2$ et ses paramètres sont $a = 20,338$ Å et $c = 14,668$ Å. La structure dérive de celle de $BaFeF_5$: le réseau est constitué d'octaèdres $(FeF_6)^{3-}$, soit liés par deux sommets opposés pour former des chaînes $(FeF_5)_n^{2n-}$, soit isolés et délimitant ainsi des canaux fluorés au niveau des axes 4_1 de la maille. La moitié de ces canaux est occupée par des ions Sr^{2+} et des ions F^- isolés.

La détermination de la structure de $Sr_3(FeF_6)_2$ était motivée, d'une part par l'existence au sein des systèmes MF_2-TF_3 étudiés au laboratoire (M = Sr, Ba, Pb; T = Ti, V, Cr, Fe, Co, Ga, In) de 16 phases isostructurales de formule $M_3(TF_6)_2$, d'autre part par l'analogie existant entre les mailles cristallines de $BaFeF_5$, dont la structure a été déterminée et de $Sr_3(FeF_6)_2$ [(1), (2), (3)].

1. Préparation et caractérisation d'un monocristal de $Sr_3(FeF_6)_2$. — La phase $Sr_3(FeF_6)_2$ fond de manière congruente à 790 ± 10°C. Les cristaux sont obtenus par refroidissement lent après fusion. Ils présentent un mauvais état de cristallisation, ce qui nous a conduit à les recuire durant trois mois 100° au-dessous de la température de fusion. Ce traitement améliore notablement la qualité des taches de diffraction X recueillies sur les diagrammes de Weissenberg : il devient possible de séparer les taches dues aux composantes K_{α_1} et K_{α_2} du rayonnement émis par une anticathode de cuivre. Les données cristallographiques de $Sr_3(FeF_6)_2$ sont reportées au tableau I, les données relatives à $BaFeF_5$ sont indiquées à titre de comparaison.

La maille de $Sr_3(FeF_6)_2$ se déduit de celle de $BaFeF_5$ par les transformations : $a \simeq a_0\sqrt{2}$, $c \simeq 2\,c_0'$; $V \simeq 4\,V_0$ et par les substitutions :

$$Ba^{2+} = Sr^{2+} \qquad \text{et} \qquad 4\,Fe^{3+} + 8\,F^- = 2\,Sr^{2+}.$$

2. Détermination de la structure. — L'étude d'un monocristal recuit de faibles dimensions ($\mu r \simeq 0,8$ pour le rayonnement MoK_α) a permis de mesurer 539 réflexions intenses correspondant au sous-réseau de type $BaFeF_5$, à l'aide d'un diffractomètre automatique « Nonius CAD-3 ». Les réflexions qui ne correspondent pas au sous-réseau ont une intensité très faible : celles des 62 réflexions d'indices $h\,k\,3$ par exemple ont été déterminées visuellement sur un diagramme de Weissenberg posé durant 15 jours.

Le passage de la maille de $BaFeF_5$ à celle de $Sr_3(FeF_6)_2$ implique un quadruplement du nombre d'atomes en positions indépendantes. La plupart des ions (64 Sr^{2+}, 48 Fe^{3+}, 272 F^-) occupent des positions analogues à celles rencontrées dans le réseau de $BaFeF_5$. Les 8 atomes de strontium et les 16 atomes de fluor restants sont placés dans les sites suivants :

$$Sr_3(8\,b) \;:\; x = 0,2371, \quad y = 0,7521, \quad z = 0,3676;$$

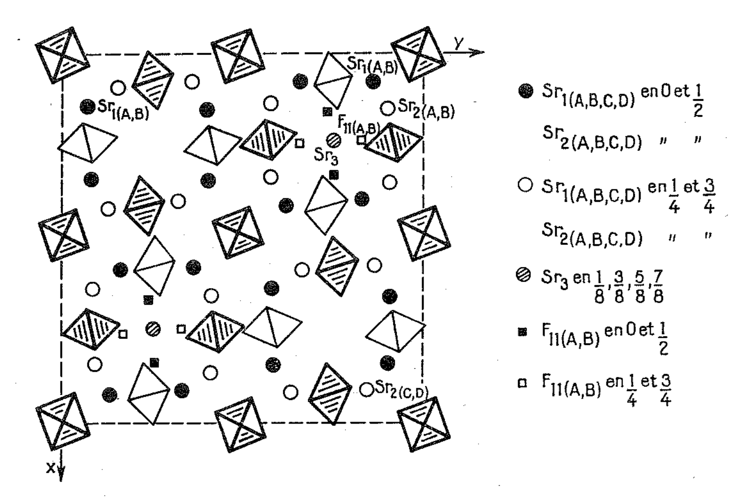
$$F_{11\,(A)}(8\,b) \;:\; x = 0,266, \quad y = -0,140, \quad z = 0,238;$$

$$F_{11\,(B)}(8\,b) \;:\; x = 0,272, \quad y = -0,159, \quad z = 0,726.$$

L'affinement des positions atomiques conduit à un facteur de confiance R = 0,126 pour l'ensemble des 601 réflexions mesurées.

Il existe une seconde possibilité pour placer les atomes de strontium Sr_3 : en $x \simeq 1/4$, $y \simeq 1/4$, $z \simeq 3/8$. Mais l'accord obtenu entre facteurs de structure observés et calculés est moins bon alors, en particulier pour les réflexions ne correspondant pas au sous-réseau. Il ne semble pas impossible toutefois qu'il subsiste au sein du cristal quelques domaines correspondant à cette seconde hypothèse.

3. Description de la structure. — Les atomes de fer sont situés au centre d'octaèdres de fluor. Une partie de ces octaèdres, liés par des sommets opposés, forme des chaînes



Projection de la structure de $Sr_3(FeF_6)_2$ sur le plan xOy.

infinies parallèles à la direction Oz et de formule $(FeF_5)_n^{2n^-}$. Les octaèdres restants sont isolés et se situent autour des axes 4_1 de la maille autour desquels ils délimitent de véritables canaux fluorés. Parmi les atomes de strontium contenus dans la maille élémentaire, 8 sont insérés dans les canaux fluorés et forment des files suivant deux des quatre axes 4_1 de la maille; ces atomes possèdent, grâce à la présence d'atomes de fluor isolés ou déjà liés au fer, un environnement cubique distordu. Les 64 autres atomes de strontium entourent les files simples d'octaèdres, leurs environnements fluorés sont complexes et comportent de 8 à 11 voisins. La projection de la structure sur le plan xOy est donnée à la figure, les coordonnées des cations figurent au tableau II.

La structure de $Sr_3(FeF_6)_2$ se déduit de celle de $BaFeF_5$ par évidemment des chaînes ramifiées et insertion de groupements SrF_2 au sein des tunnels ainsi créés [4].

Tableau I

	Ba (FeF$_5$)	Sr$_3$ (FeF$_6$)$_2$
Symétrie	Quadratique	Quadratique
Groupe spatial	I 4	I 4_1
Paramètres	$a_0 = 14,920 \pm 0,002$ Å $c_0 = 7,609 \pm 0,001$ Å	$a = 20,338 \pm 0,002$ Å $c = 14,668 \pm 0,002$ Å
Composition de la maille	$Ba_{16}Fe_{16}F_{80}$	$Sr_{72}Fe_{48}F_{288}$

TABLEAU II

	Site	x	y	z	B (Å²)
$Sr_{1(A)}$	8 (b)	0,1385 (6)	0,0816 (6)	0*	0,95 (5)
$Sr_{1(B)}$	8 (b)	0,1385 (6)	0,0804 (6)	0,5043 (17)	0,94 (5)
$Sr_{1(C)}$	8 (b)	0,0795 (6)	—0,1360 (6)	0,0035 (18)	0,94 (5)
$Sr_{1(D)}$	8 (b)	0,0791 (6)	—0,1345 (6)	0,5032 (18)	0,94 (5)
$Sr_{2(A)}$	8 (b)	0,1682 (6)	—0,0873 (6)	0,2498 (19)	1,10 (5)
$Sr_{2(B)}$	8 (b)	0,1693 (6)	—0,0891 (6)	0,7500 (19)	1,08 (5)
$Sr_{2(C)}$	8 (b)	—0,0851 (6)	—0,1637 (6)	0,2498 (18)	1,06 (5)
$Sr_{2(D)}$	8 (b)	—0,0881 (6)	—0,1644 (6)	0,7503 (18)	1,05 (5)
Sr_3	8 (b)	0,2371 (5)	0,7521 (8)	0,3676 (9)	0,34 (4)
$Fe_{1(A)}$	4 (a)	0*	0*	0,1472 (20)	1,00*
$Fe_{1(B)}$	4 (a)	0*	0*	0,6431 (20)	1,00*
$Fe_{2(B)}$	4 (a)	0*	0*	0,3815 (25)	1,00*
$Fe_{2(B)}$	4 (a)	0*	0*	0,8768 (22)	1,00*
$Fe_{3(A)}$	8 (b)	0,2618 (9)	—0,0869 (9)	—0,0015 (26)	1,00*
$Fe_{3(B)}$	8 (b)	0,2616 (9)	—0,0928 (9)	0,4960 (23)	1,00*
$Fe_{3(C)}$	8 (b)	—0,0696 (9)	—0,2567 (9)	—0,0055 (22)	1,00*
$Fe_{3(D)}$	8 (b)	—0,0730 (10)	—0,2540 (9)	0,4879 (16)	1,00*

Les déviations standard portant sur la dernière décimale sont données par les chiffres entre parenthèses. Les coordonnées suivies du signe * sont bloquées.

(*) Séance du 14 janvier 1974.

(1) J. RAVEZ et P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 800.
(2) J. RAVEZ, J. GRANNEC et R. VON DER MÜHLL, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1042.
(3) R. VON DER MÜHLL, S. ANDERSSON et J. GALY, *Acta Cryst.*, B 27, 1971, p. 2345.
(4) R. VON DER MÜHLL, *Thèse de Doctorat*, Université de Bordeaux I, 1973.

Service de Chimie minérale structurale
de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Synthèse d'acides alkyl-8 oxo-5 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-d] pyrimidine-6 carboxyliques.* Note (*) de MM. **Marcel Pesson, Michel Antoine,** Mme **Simone Chabassier,** M. **Philippe Girard** et Mme **Denise Richer,** présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les produits de condensation (VI) des chloro-4 carbéthoxy-5 pyrimidines et du β-éthylamino-propionate d'éthyle, cyclisés par le tertiobutylate de potassium, donnent les carbéthoxy-6 éthyl-8 oxo-5 tétrahydro-5.6.7.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidines (VII), dont la bromation, suivie de déshydro-halogénation, conduit aux carbéthoxy-6 éthyl-8 oxo-5 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidines (IX), saponifiées en acides correspondants.

Il est connu que certains dérivés (I) de l'acide éthyl-8 oxo-5 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine-6 carboxylique ont des propriétés antibactériennes particulièrement à l'égard des germes Gram-négatifs. Les composés comportant en position 2 un groupement donneur d'électrons tel que méthylmercapto (I *a*) ou amine tertiaire [particulièrement pyrrolidino (I *b*)] sont les plus actifs [(1), (4)].

(I) (*a*) R = $H_3C—S—$; (*b*) R = $—NC_4H_8$

(II) (*a*) X = NH_2; (*b*) X = $—NH—HC{=}C(COOC_2H_5)_2$

(III)

La méthode généralement utilisée pour l'obtention des composés (I) comporte les temps suivants : une amino-4 pyrimidine (II *a*), condensée avec l'éthoxyméthylène malonate d'éthyle, fournit le dérivé aminométhylène malonique (II *b*), dont la cyclisation thermique donne une carbéthoxy-6 hydroxy-5 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine (III); l'alkylation des sels alcalins de cette dernière, suivie d'une saponification, conduit aux acides (I).

Cette méthode comporte deux difficultés : *a.* les amines (II *a*) sont obtenues par chauffage à température élevée (150-180°), sous pression, des dérivés chloro-4 correspondants avec l'ammoniac; *b.* l'alkylation des composés (III), parfois délicate, ne donne pas toujours de bons rendements.

Nous décrivons ici quelques exemples d'un autre procédé dans lequel le noyau pyridique est créé à partir d'une chloro-4 carbéthoxy-5 pyrimidine (IV), dont l'atome d'halogène, très réactif, permet la condensation, à température ordinaire, avec le β-éthylaminopropionate d'éthyle (V). La réaction est conduite au sein d'un solvant neutre (chloroforme, toluène), en présence d'une amine tertiaire ou d'un excès du β-aminoester comme accepteur de l'hydracide formé dans la réaction, laquelle est généralement complète en 2 à 3 h. Après les traitements habituels (lavages à l'eau, séchage et évaporation du solvant), on obtient avec des rendements pratiquement quantitatifs les (N-éthyl, N-β-carbéthoxyéthyl) amino-4 carbéthoxy-5 pyrimidines (VI), sous forme d'huiles visqueuses. Elles sont cyclisées directement, à température ordinaire, selon

Dieckmann, par un équivalent de tertiobutylate de potassium, en solution dans le tertiobutanol. La réaction est, en général, complète en 2 à 8 h. Après neutralisation du métal alcalin par la quantité calculée d'acide acétique, reprise par l'eau et extraction par le toluène, l'évaporation de ce dernier fournit, avec des rendements compris entre 50 et 80 %, les carbéthoxy-6 éthyl-8 oxo-5 tétrahydro-5.6.7.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidines (VII), purifiées par recristallisation. Ces composés, généralement jaunes montrent, en solution une fluorescence violacée et sont énolisés (coloration avec $FeCl_3$).

A partir des chloro-4 carbéthoxy-5 pyrimidines (IV *a*), (IV *b*) et (IV *c*) ont été respectivement préparés les dérivés suivants :

— Carbéthoxy-6 éthyl-8 méthylmercapto-2 oxo-5 tétrahydro-5.6.7.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine (VII *a*), F 157° (éthanol); Rdt 50 % [(2), (3)].

— Carbéthoxy-6 éthyl-8 oxo-5 tétrahydro-5.6.7.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine (VII *b*), F 124° (oxyde d'isopropyle); Rdt 70 %.

— Carbéthoxy-6 carbéthoxyméthylmercapto-2 éthyl-8 oxo-5 tétrahydro-5.6.7.8 pyrido [2.3-*d*] pyrimidine (VII *c*), F 109° (oxyde d'isopropyle-acétate d'éthyle); Rdt 50 %.

Le traitement d'un β-cétoester (VII) (1 mole), en solution dans le chloroforme, par le brome (1 mole) donne le dérivé 6-bromosubstitué (VIII), difficilement isolable à l'état pur. Le produit brut de la réaction, traité par deux équivalents d'une base tertiaire (triéthylamine), conduit à une carbéthoxy-6 éthyl-8 oxo-5 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine (IX).

La déshydrohalogénation est conduite au sein d'un solvant neutre tel que le chloroforme. Elle peut être réalisée à température ordinaire ou par court chauffage (30 mn

(IV) + (V) → (VI)

(*a*) $R = H_3C\text{—}S\text{—}$ (*b*) $R = H\text{—}$ (*c*) $R = H_5C_2OOC\text{—}CH_2\text{—}S\text{—}$

[(VIII)] [⇌ (VII)]

(IX) 1) OH^- 2) H^+ → (I)

c) R=H

d) $R = HOOCCH_2\text{—}S$

à 1 h) à reflux. Après lavage de la solution organique par l'eau et évaporation du solvant, les esters (IX) sont recristallisés et obtenus avec des rendements compris entre 70 et 80 %.

– Carbéthoxy-6 éthyl-8 méthylmercapto-2 oxo-5 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine (IX *a*), F 148°.

– Carbéthoxy-6 éthyl-8 oxo-5 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine (IX *b*), F 136° (oxyde d'isopropyle-benzène), identique au produit décrit dans la littérature, F 132-133° ([4]).

– Carbéthoxy-6 carbéthoxyméthylmercapto-2 éthyl-8 oxo-5 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine (IX *c*), F 138°.

Les esters (IX) sont saponifiés par chauffage à reflux durant 30 mn avec une solution de Na_2CO_3 à 10 %, l'acidification de la solution (acide acétique) précipite les acides (I) qui sont essorés et recristallisés.

– Acide éthyl-8 méthylmercapto-2 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine-6 carboxylique (I *a*), F 258° (DMF), litt. 253-256° ([4]); Rdt 75 %.

– Acide éthyl-8 oxo-5 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine-6 carboxylique (I *c*), F 225° (déc.) (eau), litt. 219-222° ([4]).

La saponification de l'ester (IX *c*), à température ordinaire, par un excès de NaOH N a donné l'acide carboxyméthylmercapto-2 éthyl-8 oxo-5 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine-6 carboxylique (I *d*), F 228° (eau : 2 vol; isopropanol : 1 vol).

Il est remarquable que l'acide (I *d*) a perdu toute activité antimicrobienne alors que le dérivé (I *a*) est parmi les composés les plus actifs de ce groupe de substances ([1]).

Le dérivé chloré (IV *c*), F 48° a été préparé par action de l'oxychlorure de phosphore sur la carbéthoxy-5 carbéthoxyométhylmercapto-2 hydroxy-4 pyrimidine, F 118°, elle-même obtenue par condensation du chloracétate d'éthyle et du dérivé monosodé de la carbéthoxy-5 hydroxy-4 mercapto-2 pyrimidine ([5]).

Nous décrirons ultérieurement l'application de ce type de synthèse à d'autres dérivés de la pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

([1]) S. Minami, T. Shono et J. Matsumoto, *Chem. Pharm. Bull.*, Tokyo, 19, 1971, p. 1482.

([2]) Les points de fusion F ≤ 260° ont été déterminés au bloc Kofler, les autres au bloc Maquenne.

([3]) Les produits décrits ont donné des microanalyses (C, H, N, S) satisfaisantes.

([4]) S. Minami, T. Shono et J. Matsumoto, *Chem. Pharm. Bull.*, Tokyo, 19, 1971, p. 1426.

([5]) E. Ballard et T. B. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 794.

Service de Recherches,
Laboratoire Roger Bellon,
159, *avenue du Roule,*
92200 *Neuilly-sur-Seine.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'alkyl-2 dihydro-5.6 4 H-pyrannes.*
Note (*) de M. **Olivier Riobé**, présentée par M. Henri Normant.

A partir du tétrahydrofuranne, il est aisé de préparer le cyano-4 butanol-1 qui, opposé à un grande excès de réactifs de Grignard, permet d'isoler, avec des rendements acceptables, les alkyl-2 dihydro-5.6 4 H-pyrannes.

Les alkyl-2 dihydro-5.6 4 H-pyrannes, en dehors de quelques composés particuliers (méthyl-2 et phényl-2), n'ont pas encore été préparés par des méthodes générales et univoques de synthèses. Au cours des réactions, ils sont souvent mélangés à de nombreux isomères de position difficiles à séparer, comme l'a rappelé récemment A. Lebouc dans la bibliographie de sa Thèse (1). Nous avons nous-mêmes (2) montré que la déshydrochloration des alkyl-2 chloro-3 tétrahydropyrannes *cis* et *trans* conduit à des mélanges d'isomères dihydropyranniques 4 H et 2 H.

Après des essais de réduction du carbonyle des acyl-2 dihydro-5.6 4 H-pyrannes (3) — essais décevants, mais que nous poursuivons — nous avons repris la voie la plus normale de cyclisation de δ-cétols.

$$HO-(CH_2)_4-CO-R \rightleftharpoons \text{[dihydropyranne-2-R]} + H_2O$$

Mais de nombreux chercheurs ont déjà montré la difficulté, ou d'obtenir ces cétols, ou de les séparer des dérivés dihydropyranniques.

Nous référant aux travaux de H. Normant, Voreux et Crisan [(4), (5)], nous avons pris comme point de départ de notre synthèse, le chloro-4 butanol-1 obtenu à partir du

tétrahydrofuranne. Après blocage de la fonction alcool par le dihydropyranne, nous avons soumis ce nouveau dérivé à l'action du cyanure de potassium, en mettant au point une méthode qui, avec un rendement de 70 %, nous permet d'obtenir le nitrile **1** attendu.

Pour cela, nous opérons dans le glycol éthylénique (de préférence au DMF ou HMPT). A 150°C la réaction se déclanche. En la modérant, et en chauffant 1 h entre 150 et 170°C, nous entraînons ensuite à la vapeur d'eau des impuretés gênantes pour les opérations ultérieures. L'extraction à l'éther et la distillation nous donnent le

— *cyano*-4 [*tétrahydropyrannyl*-2] *oxy*-1 *butane* **1** ($C_{10}H_{17}NO_2$) dont les constantes : $É_{18}$ 155-160°, n_D^{20} 1,4554 confirment celles de la littérature [5].

Analyse : calculé %, N 7,65; trouvé %, N 7,56.

A partir du dérivé **1**, deux voies nous ont permis de synthétiser les dihydropyrannes **5**.

A. La voie *la plus avantageuse* consiste à chauffer le nitrile **1** en présence de quelques gouttes de H_3PO_4. Par distillation on obtient le *cyano*-4 *butanol*-1 **2** (C_5H_9NO) : $É_{18}$ 134°; n_D^{20} 1,4398.

Spectre infrarouge : ν_{OH} 3 460 cm^{-1}; $\nu_{C\equiv N}$ 2 250 cm^{-1}.

Analyse : Calculé %, C 60,61; H 9,09; N 14,14; trouvé %, C 60,24; H 9,05; N 13,78.

Ce composé avait été préparé [6] par action de NH_3 sur la valérolactone en présence d'alumine, mais il était décrit comme une iminolactone **2** *a* en équilibre avec le cyanobutanol **2**.

Spectre infrarouge : $\nu_{C=N}$ 1 676 cm^{-1}.

$$\underset{\mathbf{2}}{HO-(CH_2)_4CN} \rightleftharpoons (CH_2)_4\,[-O-]\,C{=}NH \quad \mathbf{2a}$$

Le produit à l'état pur et en solution dans $CHCl_3$ ne donne pas cette fréquence en infrarouge, et le spectre RMN dans $CDCl_3$ ne présente pas de pic correspondant à δ = NH. Nous concluons donc à la forme linéaire du dérivé **2** préparé par notre méthode.

Le traitement du cyanobutanol **2** par les réactifs de Grignard, exige une proportion de M/4 M (présence du CN, de OH, du CH_2 en α du CN, ...). La réaction est lente, et après addition à l'organomagnésien du nitrile alcool, la masse est chauffée à ébullition de l'éther pendant au moins 25 h. Ce chauffage a pour conséquence de provoquer la formation d'alcool ROH à partir du magnésien RMgX. Après destruction par une solution de NH_4Cl à 200 g/l et acidification par HCl à 25 % jusqu'à pH 5, la couche éthérée est séchée et distillée. On recueille l'alcool **3** formé, puis, sans isolement possible du cétol **4** intermédiaire, les *alkyl*-2 *dihydro*-5.6 4 H-*pyrannes* **5** dont on élimine toute trace d'alcool par rectification sur sodium. Les rendements en dérivés dihydropyranniques s'élèvent à mesure que la masse du radical alkyle augmente. Ils atteignent 50 %, calculés sur le cyanobutanol mis en œuvre, mais on peut espérer une amélioration de ces rendements.

H
3
2
1
O
R
5

TABLEAU

R	Rdt %	$É_{16}$	n_D^{20}	RMN (10^{-6}) δH_3	δCH_3
$—C_2H_5$	40	33	1,4508	4,35	1
$—C_3H_7$	50	52	1,4500	4,36	0,90
$—C_4H_9$	50	61	1,4503	4,35	0,95

Le spectre de RMN du méthyl-2 dihydro-5.6 4 H-pyranne obtenu suivant (7) indique δ_{H_3} 4,42 et δ_{CH_3} 1,66.

De plus, la possibilité de formation d'un alkylidène-2 tétrahydropyranne est exclue par la netteté des spectres de RMN et la position du triplet à $4,35.10^{-6}$ qui ne laissent aucun doute sur la présence du proton vinylique H_3. Des comparaisons peuvent d'ailleurs être établies avec des résultats très détaillés, concernant des dihydropyrannes [(8), (9)].

B. L'action des réactifs de Grignard a été tentée ensuite sur le dérivé **1**. La proportion des organomagnésiens a été réduite (3 moles pour une molécule de nitrile bloqué). Le temps de chauffage a été maintenu à 25 h.

Deux essais ont été effectués, l'un avec le bromure de phénylmagnésium et l'autre avec le bromure de butylmagnésium.

$O-(CH_2)_4-CN$ (1) $\xrightarrow{+\ 3\ RMgBr}$ $O-(CH_2)_4-CO-R$ (B)

(*a*) $R = C_6H_5$; (*b*) $R = C_4H_9$

Avec des rendements moyens de 50 % nous avons isolé :

– le *benzoyl*-4 [*tétrahydropyrannyl*-2] *oxy*-1 *butane* **6** *a* ($C_{16}H_{22}O_3$) : $É_{25}$ 200°; n_D^{20} 1,4569.

Analyse : Calculé %, C 73,28; H 8,40; trouvé %, C 73,65; H 8,18;

– le *n-valéroyl*-4 [*tétrahydropyrannyl*-2] *oxy*-1 *butane* **6** *b* ($C_{14}H_{26}O_3$) : $É_{14}$ 170°; n_D^{18} 1,4551.

Analyse : Calculé %, C 69,42; H 10,74; trouvé %, C 69,21; H 10,32.

A côté du dérivé **6** *b*, on trouve d'ailleurs du *n*-butanol **3** *b* ($R = C_4H_9$).

Les deux dérivés **6**, distillés en présence d'un peu d'acide polyphosphorique, donnent, sans isolement du cétol intermédiaire et après élimination du dihydropyranne, mais avec des rendements très faibles;

– le *phényl*-2 *dihydro*-5.6 4 H-*pyranne*, dont les constantes sont en bon accord avec celles de la littérature (7);

– le *butyl*-2 *dihydro*-5.6 4 H-*pyranne* ($C_9H_{16}O$) : $É_{20}$ 64°; n_D^{18} 1,4522, identique à celui obtenu plus haut et déjà signalé (10).

En conclusion, si les rendements en dérivés dihydropyranniques obtenus par la méthode A, et calculés sur le tétrahydrofuranne mis en jeu, peuvent sembler faibles (20 %), l'intérêt de cette synthèse réside dans le fait que nous obtenons des échantillons de dihydro-4 H-pyrannes *purs*, et qu'en travaillant sur des quantités plus importantes, il est possible

d'avoir à notre disposition des matières premières pour des synthèses ultérieures, déjà essayées à partir de mélanges d'isomères dihydropyranniques.

Ce travail a été effectué avec la collaboration de M. Jacques Delaunay pour la Synthèse et la RMN et de Mlle M.-H. Hidrio pour la spectrographie infrarouge.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur spectrographe « Perkin-Elmer 257 ».

Les spectres de RMN (CCl_4) (Réf. TMS), ont été enregistrés sur « Varian T 60 » de l'École Supérieure d'Agriculture d'Angers.

(*) Séance du 14 janvier 1974.

(1) A. Lebouc, *Thèse de Doctorat*, Université Paris VI, janvier 1973.
(2) O. Riobé, *Ann. Chim.*, 1949, p. 593.
(3) O. Riobé, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1045.
(4) H. Normant et Voreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1950, p. 420.
(5) C. Crisan, *Ann. Chim.*, 1956, p. 436.
(6) H. Matsui et S. Ishimoto, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 1827.
(7) J.-C. Montaigne, *Ann. Chim.*, 1954, p. 310.
(8) G. Descotes et A. Laily, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 8, 1967, p. 2989.
(9) J.-C. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 1, 1970, p. 277.
(10) H. Normant, *Comptes rendus*, 232, 1950, p. 909.

Équipe de Recherche C, N. R. S. n° 14,
*Laboratoire de Synthèse
et Électrochimie organiques,
Université Catholique de l'Ouest,*
B. P. n° 858,
49005 *Angers-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'acétals cycliques et dédoublement de cétones racémiques.* Note (*) de MM. **Jean Brugidou, Henri Christol** et **René Sales**, présentée par M. Henri Normant.

La réaction d'un excès de cétone racémique sur la (+)-hydrobenzoïne fournit deux acétals cycliques chiraux diastéréo-isomères en quantités inégales et la cétone en excès est partiellement dédoublée. La rotation maximale est calculée à partir du pourcentage des deux acétals donné par le spectre RMN. Les deux antipodes de la cétone sont obtenus séparément par hydrolyse totale de chaque acétal, après séparation.

Le principe général d'une méthode de dédoublement des cétones racémiques par acétalisation a été fourni [1] et cette méthode a été utilisée dans quelques cas particuliers [2]. Toutefois, bien des recherches sont encore nécessaires pour étudier, entre autres, la généralisation de cette méthode, l'utilisation de cette réaction pour réaliser des synthèses asymétriques et pour déterminer le pouvoir rotatoire spécifique maximal d'une cétone chirale. Nous avons entrepris cette étude générale et rapportons ici les résultats obtenus à partir de la (∓)-tertiobutyl-9 spiro-[4.5] décanone-6 **1** et d'une antipode optique de la (∓)-hydrobenzoïne. Plusieurs raisons nous ont fait choisir cette cétone : 1° elle n'a jamais été dédoublée et son pouvoir rotatoire spécifique maximal est inconnu; 2° elle n'existe que sous une seule conformation chaise du cycle cétonique ; 3° elle ne peut s'épimériser par énolisation en milieu acide comme le fait, par exemple, la menthone.

Deux équivalents de (∓)-cétone **1** et un équivalent de (∓)-hydrobenzoïne, $[\alpha]_D^{22}$ +99°3 (c = 1,5 éthanol), de configuration connue R [3], sont mis en solution dans le benzène anhydre en présence d'une quantité catalytique d'acide paratoluène sulfonique et la solution est chauffée 2 h à ébullition dans un appareil muni d'un séparateur d'eau. La réaction d'acétalisation est, dans ces conditions, quantitative. On sépare par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant : pentane 98/éther éthylique 2) un équivalent d'un mélange d'acétals diastéréo-isomères chiraux **2**, $[\alpha]_D^{22}$ +9,21° (c = 4,4 n-hexane), et un équivalent de cétone **1** en excès présentant un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{22}$ +4,49° (c = 1,3 n-hexane).

1S
1R
HO—C—H
H—C—OH
2(2R3R,12S) + Cétone 1
2(2R3R,12R)

2 moles + 1 mole → 1 mole + 1 mole

La cétone en excès est donc partiellement dédoublée; l'énantiomère prépondérant présente un effet Cotton positif et l'application de la règle des octants permet de lui attribuer

la configuration R. Réciproquement, l'hydrolyse totale d'une partie aliquote du mélange d'acétals donne quantitativement une cétone **1** $[\alpha]_D^{22} - 4{,}52°$ dans laquelle donc prédomine l'antipode lévogyre de configuration S.

Il s'ensuit que, dans le mélange d'acétals issus de la réaction c'est le diastéréo-isomère de configuration 2 R, 3 R, 12 S qui est majoritaire.

Ce mélange donne un spectre RMN où l'on peut distinguer la présence des deux diastéréo-isomères : deux singulets pour les méthyles à 0,90 (signal le plus intense) et $0{,}87.10^{-6}$, deux singulets pour les protons benzyliques à 4,68 (le plus intense) et $4{,}62.10^{-6}$. Le rapport des intensités pour ce dernier signal est de 63/37.

De ces données, on déduit la stéréosélectivité de la réaction

$$\rho = \frac{63-37}{63+37} = 26\,\%.$$

Si l'on considère l'excès de cétone et non les acétals, on voit que l'on a de même, étant donné la stœchiométrie de la réaction, 63 % de cétone R (+) et 37 % de cétone S (−), ce qui conduit à une pureté énantiomérique de 26 %. Assimilant pureté énantiomérique et pureté optique ([4]) : *p*, on peut calculer le pouvoir rotatoire spécifique maximal [A] de la tertiobutyl-9 spiro-[4.5] décanone-6 par l'expression $p = [\alpha]_D^{22}/[A]_D^{22}$ où $[\alpha]_D^{22}$ est le pouvoir rotatoire spécifique de la cétone en excès après réaction de deux équivalents de cétone avec un équivalent de glycol chiral :

$$[A]_D^{22} = \frac{[\alpha]_D^{22}}{p} = \frac{4{,}49}{0{,}26} = 17{,}3°.$$

On remarquera que la stéréosélectivité peut être connue sans qu'il soit nécessaire d'utiliser dans la réaction le glycol optiquement actif. En effet, la réaction de la (∓)-cétone avec la (∓)-hydrobenzoïne, prises en quantités stœchiométriques, se fait avec la même induction asymétrique et conduit à un mélange des deux (∓)-acétals **2** diastéréo-isomères dans le rapport 63/37 que l'on obtient en mesurant l'intensité du signal des protons benzyliques en RMN.

Le dédoublement complet de la cétone spirannique **1** est réalisé par séparation des deux acétals diastéréo-isomères chiraux **2**. Par chromatographie sur colonne d'alumine, en éluant au mélange pentane 98/éther éthylique 2, on isole successivement l'acétal minoritaire **2** (2 R, 3 R, 12 R) $[\alpha]_D^{22} + 67°$ (c = 1 *n*-hexane) présentant en RMN un singulet à $0{,}87.10^{-6}$ (protons des méthyles) et un singulet à $4{,}62.10^{-6}$ (protons benzyliques), puis l'acétal majoritaire 2 (2 R, 3 R, 12 S), $[\alpha]_D^{22} - 25{,}2°$ (c = 1 *n*-hexane), dont les signaux RMN correspondants se trouvent à 0,90 et $4{,}68.10^{-6}$.

On hydrolyse ensuite séparément chaque acétal par ébullition 2 h dans le mélange acide acétique-eau 70/30 pour obtenir quantitativement chacun des antipodes optiques de la cétone **1**. Le t.butyl-12 dioxa-1.4 diphényl-2.3 dispiro-[4.0.4.4] tétradécane-2 R, 3 R, 12 R donne l'énantiomère R (+) $[\alpha]_D^{22} + 17{,}6°$ (c = 0,89 *n*-hexane) et son isomère 2 R, 3 R, 12 S l'énantiomère S (−) $[\alpha]_D^{22} - 17{,}5°$ (0,85 *n*-hexane).

Le rendement total du doublement, rapporté à une mole de (∓)-cétone, est supérieur à 90 %.

Dans le cas où la séparation des acétals est difficile et où l'on ne peut isoler que l'un d'entre eux, il y a moyen d'obtenir les deux antipodes de la cétone en réalisant deux fois

la réaction d'acétalisation. Une première réaction entre (∓)-cétone et R (+)-glycol permet, par exemple, d'isoler l'acétal 2 R, 3 R, 12 S qui, après hydrolyse totale, conduit à l'énantiomère S de la cétone. Une seconde réaction entre (∓)-cétone et S (−)-glycol conduit à un mélange où l'on isole l'acétal 2 S, 3 S, 12 R énantiomère du précédent, qui par hydrolyse complète donne l'énantiomère R de la cétone.

Il est évident enfin, que la méthode ainsi décrite est utilisable pour dédoubler les glycols racémiques et déterminer leur pouvoir rotatoire spécifique maximal.

L'application de cette méthode à d'autres cas de dédoublement se poursuit, de même que la recherche d'autres moyens de détermination des puretés optiques de cétones et de glycols.

(*) Séance du 14 janvier 1974.

(1) J. Casanova et E. J. Corey, *Chem. Ind.*, 1961, p. 1664.

(2) J. D. White et D. N. Gupta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6171; J. J. Plattner et H. Rapoport, *Ibid.*, 93, 1971, p. 1758.

(3) G. Berti et F. Bottari, *J. Org. Chem*,, 25, 1960, p. 1286.

(4) Nous avons en effet vérifié que la pureté énantiométrique est identique à la pureté optique car la variation du pouvoir rotatoire spécifique de la cétone (solvant *n*-hexane) est linéaire de — 17,5 à + 17,5°.

École Nationale Supérieure de Chimie,
8, *rue de l'École Normale,*
34075 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Interaction* S...O *dans des α-(thiopyrannylidène-*2) *cétones*. Note (*) de MM. **Raoul Pinel**, **Nguyen Kim Son** et **Yves Mollier**, présentée par M. Henri Normant.

Des α-(thiopyrannylidène-2) cétones ont été préparées et enrichies en ^{18}O. L'étude de leurs spectres infrarouges dans la région 1 500-1 700 cm^{-1} met en évidence une interaction S ... O relativement importante.

Nous avons précédemment montré [(1) à (7)] que les composés carbonylés α-(dithiole-1.2 ylidéniques-3) **1** comportaient une interaction liante soufre-oxygène qui favorise la structure O/S *cis;* ainsi par photolyse on obtient l'isomère *trans* qui revient thermiquement à l'état initial (8).

La configuration O/S *cis*, établie dans plusieurs cas par diffraction de rayons X [(5), (6), (9)], se traduit dans le spectre infrarouge par un important abaissement de la vibration ν_{CO} (4), celui-ci est d'autant plus grand que la distance O...S est plus petite [(5), (6)].

Nous avons poursuivi l'étude de cette interaction S...O dans des α-(thiopyrannylidène-2) cétones pour lesquelles on peut envisager une structure O/S *cis* ou *trans*.

Des sels d'éthylthio-2 thiopyrylium obtenus par action du fluoroborate d'éthyle sur les thiopyrannethiones-2 (10) correspondantes sont susceptibles de se condenser sur divers composés à méthylène actif comportant un carbonyle. On isole ainsi des α-(thiopyrannylidène-2) cétones **2** et **3** selon une réaction analogue à celle utilisée pour obtenir les α-(dithiole-1.2 ylidène-3) cétones [(3), (11)].

1

2a, F = 242°

2b, F = 275°
ν_{CO} (cis) = 1647 cm^{-1}
ν_{CO} (trans) = 1694 cm^{-1}

4

3a$_1$, X = H, F = 225°
3a$_2$, X = CN, F = 254°

3b, F = 324°
ν_{CO} (cis) = 1635 cm^{-1}
ν_{CO} (trans) = 1679 cm^{-1}

Afin de déterminer la ou les bandes dues en partie à la vibration ν_{CO} nous avons enrichi en ^{18}O les composés **2** *a* et **3** a_2. A partir de cyanacétophénone enrichie en ^{18}O à 55 % (3) on obtient **2** *a* enrichi à 55 % en ^{18}O et **3** a_2 enrichi à 50 % en ^{18}O. Les spectres infrarouges dans la région 1 450-1 700 cm^{-1} sont rassemblés dans le tableau.

TABLEAU

Spectres infrarouges d'α-(thiopyrannylidène-2) cétones
(*région* 1 450-1 700 cm^{-1})

2 *a* (^{16}O) (KBr)	**2** *a* (^{18}O) (KBr)	Δν	**2** *a* (^{16}O) ($CHCl_3$)	**2** *a* (^{18}O) ($CHCl_3$)	Δν	**2** *a* (^{16}O) (CH_2Cl_2)	**2** *a* (^{18}O) (CH_2Cl_2)	Δν
1 607 (f)	1 603 (f)	4	1 600 (f)	1 593 (f)	7	1 599 (m)	1 594 (m)	5
1 596 (f)	1 596 (f)	0	1 582 (f)	1 582 (f)	0	1 582 (m)	1 582 (m)	0
1 578 (e)	1 578 (e)	0						
1 573 (m)	1 573 (m)	0						
1 561 (F)	1 553 (F)	8	1 567 (F)	1 563,5 (F)	3,5	1 567 (F)	1 564 (F)	3
1 492 (m)	1 492 (m)	0	1 490 (f)	1 490 (f)	0	1 490 (m)	1 490 (m)	0
1 470 (F)	1 470 (F)	0	1 472 (F)	1 472 (F)	0	1 472 (F)	1 472 (F)	0

3 a_2 (^{16}O) (KBr)	**3** a_2 (^{18}O) (KBr)	Δν	**3** a_2 (^{16}O) ($CHCl_3$)	**3** a_2 (^{18}O) ($CHCl_3$)	Δν
1 597 (f)	1 597 (f)	0	1 600 (F)	1 600 (F)	0
1 587 (m)	1 583 (m)	4	1 591,5 (F)	1 585 (F)	6,5
1 564 (m)	1 553 (m)	11	1 569 (F)	1 558 (F)	11
1 540 (m)	1 534 (m)	6	1 545 (f)	1 537 (f)	8
1 500 (m)	1 500 (m)	0	1 500 (m)	1 500 (m)	0

2 *a* (KBr) 1 561 cm^{-1} : $\frac{\Delta\nu_{obs}}{\Delta\nu_{calc}} = 0,21;$

3 a_2 (KBr) $\begin{cases} 1\,564\ cm^{-1} : \frac{\Delta\nu_{obs}}{\Delta\nu_{calc}} = 0,29; \\ 1\,540\ cm^{-1} : \frac{\Delta\nu_{obs}}{\Delta\nu_{calc}} = 0,16. \end{cases}$

Les spectres infrarouges des α-(thiopyrannylidène-2) cétones **2** *a* et **3** a_2 présentent dans la région 1 450-1 700 cm^{-1} plusieurs bandes comprises entre 1 535 et 1 605 cm^{-1} qui se déplacent par enrichissement en ^{18}O; celles-ci peuvent être attribuées *en partie* à la vibration ν_{CO}. Les rapports des déplacements isotopiques calculés, par application de la loi de Hooke au vibrateur C=O, aux déplacements isotopiques observés sont de 0,21 pour la bande à 1 561 cm^{-1} de **2** *a* et 0,29 pour celle à 1 564 cm^{-1} de **3** a_2. La faible valeur de ces rapports indique un couplage important de la vibration ν_{CO} avec les autres vibrateurs; en effet même dans une cétone α, β-éthylénique de configuration *s-cis* où le couplage est plus important (12) que dans des cétones conjuguées *s-trans*, ce rapport est encore de 0,5. Par contre, les rapports obtenus pour **2** *a* et **3** a_2 sont du même ordre de grandeur que ceux observés pour diverses α-(dithiole-1.2 ylidène-3) cétones [0,22 à 0,4 (3), (4)]. Nous remarquerons que l'importance du déplacement Δν pour **2** *a* et **3** a_2 dépend des conditions dans lesquelles le spectre est déterminé, ainsi pour la cétone **2** *a* deux bandes situées vers 1 600 et 1 560 cm^{-1} se déplacent, mais l'importance du déplacement est inversé lorsqu'on détermine le spectre dans KBr ou dans le chloroforme; un tel phénomène n'a pas été observé avec les cétones **1**.

L'abaissement ($\Delta\nu'$) important de la vibration ν_{CO} de **2** *a* et **3** a_2 [$\Delta\nu' = 110$ et 108 cm^{-1} par comparaison avec la phénylvinylcétone *s-cis*, $\nu_{CO} = 1\,677\ cm^{-1}$ ([13])] ainsi que le couplage de ce vibrateur sont tout à fait analogues à ce qui a été observé pour les α-(dithiole-1.2 ylidène-3) cétones, **1**. Il existe donc pour les composés **2** *a* et **3** *a*, comme pour les composés **1**, une *interaction* S...O qui établit la structure O/S *cis* de ces α-(thiopyrannylidène-2) cétones.

Par contre les composés **2** *b* et **3** *b* présentent dans la région 1 600-1 700 cm^{-1} deux bandes aisément attribuables aux carbonyles. Ce résultat est tout à fait semblable à celui observé pour la (phényl-5 dithiole-1.2 ylidène-3)-2 indanedione-1.3 où les bandes ν_{CO} *cis* et *trans* ont été respectivement trouvées à 1 680 et 1 637 cm^{-1} ([1]). Dans ce dernier cas, en raison de la géométrie du cycle à cinq chaînons, la distance O...S est très probablement plus grande et l'abaissement de la vibration ν_{CO} *cis* est beaucoup plus faible ([1]).

Le moment dipolaire de **3** a_1, déterminé dans le benzène à 20°C, est de 4,39 D, celui de la phényl-9 thia-7 fluoranthénone-8, **4**, est de 4,86 D ([14]); ainsi le composé **3** a_1 qui peut être considéré comme un vinylogue de **4** présente un moment dipolaire légèrement inférieur à celui de **4**. Ces résultats indiquent que le caractère mésoïonique des composés **3** *a* n'est pas très important, donc l'interaction S...O présentée par ces α-thiopyrannylidène-cétones n'est pas due principalement à la contribution à la résonance de formes limites mésoïoniques. On peut envisager, pour rendre compte de cette interaction, une liaison partielle S—O par analogie avec les α-(dithiole-1.2 ylidène-3) cétones dont l'abaissement de la vibration ν_{CO} et les moments dipolaires sont du même ordre [([2]), ([4])].

(*) Séance du 14 janvier 1974.

([1]) Y. Mollier, F. Terrier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1778.
([2]) R. Pinel, Y. Mollier et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 856.
([3]) D. Festal et Y. Mollier, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 1259.
([4]) D. Festal, O. Coulibaly, R. Pinel, C. Andrieu et Y. Mollier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2943.
([5]) R. Pinel, Y. Mollier, E. C. Llaguno et I. C. Paul. *Chem. Comm.*, 1971, p. 1352.
([6]) E. C. Llaguno, I. C. Paul, R. Pinel et Y. Mollier, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4687.
([7]) R. Pinel, Y. Mollier, J. P. de Barbeyrac et G. Pfister-Guillouzo, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 909.
([8]) R. Gleiter, K. H. Knauer, E. Schmidt, Y. Mollier et R. Pinel, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 1257.
([9]) M. Mammi, R. Bardi, G. Traverso et S. Bezzi, *Nature*, 192, 1961, p. 1282.
([10]) R. Pinel, Nguyen Kim Son et Y. Mollier (à paraître).
([11]) Y. Mollier, N. Lozac'h et F. Terrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 157.
([12]) H. Junge, *Spectrochim. Acta*, 24 A, 1970, p. 1965.
([13]) J. Kossanyi, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5308.
([14]) Nguyen Kim Son, R. Pinel et Y. Mollier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3334.

Laboratoire des Composés thioorganiques,
Équipe associée au C. N. R. S. n° 391,
Université de Caen,
14032 *Caen-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Analyse conformationnelle de la glycine en solution aqueuse par diffusion Rayleigh dépolarisée.* Note (*) de MM. **Christian Destrade** et **Claude Clément**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Dans le cadre plus général de l'étude des relations possibles entre activité biologique et conformations moléculaires, le comportement des ions ou des groupements polaires en solution aqueuse connaît aujourd'hui un développement certain. Mais dans bien des cas les difficultés techniques inhérentes au milieu aqueux en limitent la portée. Dans le cas de la diffusion Rayleigh dépolarisée ce sont les faibles intensités diffusées par ce type de solution qui constitue le principal obstacle. Il nous a alors semblé intéressant de tenter de mettre au point un processus expérimental permettant d'aborder un tel problème conformationnel. Dans cette optique nous avons entrepris l'analyse structurale de l'ion glycine; en effet, les paramètres optiques des groupements chargés de ce composé sont nécessaires pour compléter l'étude des peptides ioniques entreprise au laboratoire [(1), (2)]. Par ailleurs, nous avions présenté dans une Note précédente une méthode d'analyse conformationnelle basée sur les calculs de modes normaux de vibration (3); il est donc intéressant de comparer les résultats donnés par ces deux techniques.

On sait que la Diffusion Rayleigh Dépolarisée (D. R. D.) permet de déterminer avec une bonne précision l'anisotropie optique moléculaire γ^2, grandeur très sensible à la conformation moléculaire [(4), (5)].

L'utilisation de cette technique à l'analyse conformationnelle de la glycine implique la connaissance des paramètres optiques de toutes les liaisons ou groupes de liaisons. Ceux des groupements COO^- et $\overset{+}{N}H_3$ n'ayant encore jamais été mesurés, il a été nécessaire de faire l'étude de différents composés modèles.

En fait, les solutions aqueuses de glycine comme celles des molécules modèles étudiées plus loin diffusent très peu; ainsi, bien que l'on sache par ailleurs que l'eau est un liquide peu anisotrope, l'incertitude qui affecte l'intensité diffusée par le soluté risque d'être grande. Néanmoins, en utilisant l'appareillage précis mis au point au laboratoire (5) et en utilisant une technique expérimentale rigoureuse (filtration sous caisson étanche à l'aide de filtre en verre fritté « G 7 », de trois à six passages successifs à une cadence de 10 gouttes/mn) nous avons pu obtenir l'anisotropie optique moléculaire de ces composés avec une précision (tableau I ci-contre) tout à fait comparable à celle obtenue jusqu'ici.

TABLEAU I

Ions	γ^2 (Å^6)
$H_3\overset{+}{N}CH_2COO^-$	9,4 ± 0,3
CH_3COO^-	7,45 ± 0,15
$HCOO^-$	7,35 ± 0,15

DÉTERMINATION DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE DE LA LIAISON C⩦O DANS LE GROUPEMENT COO^-. — 1° *Anisotropie optique moléculaire des acétates et formiates de sodium.* — Les molécules modèles utilisables dans ce cas sont de type $RCOO^-M^+$; pour éviter

les problèmes posés par l'isomérie de rotation de R, nous avons choisi $R = CH_3$ et $R = H$; M^+ est un cation métallique.

L'intensité dépolarisée diffusée par une solution aqueuse de carboxylate s'écrit :

$$i\,(\text{solution}) = i\,(RCOO^-)+i\,(\text{solvant})+i\,(M^+\,(H_2O)_n),$$

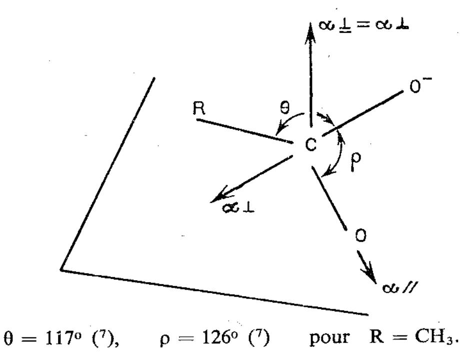
l'ion métallique étant probablement solvaté. Pour connaître l'intensité diffusée par $RCOO^-$ il faut d'une part évaluer l'intensité diffusée par le cation, d'autre part supposer que l'intensité diffusée par le solvant est la même quel que soit le soluté. Comme la D. R. D. est très sensible à l'organisation du milieu liquide, nous avons choisi un cation qui perturbe aussi peu que possible la structuration de l'eau, ce qui est le cas de l'ion $\overset{+}{Na}$.

Nous avons représenté sur la figure 1 l'intensité dépolarisée diffusée par différentes solutions de chlorure de sodium; l'ion Cl^- n'est vraisemblablement pas solvaté, il est sphérique, et nous faisons porter tout l'effet sur l'ion solvaté $\overset{+}{Na}\,(H_2O)_n$. Il est alors possible de déterminer l'anisotropie de l'ion $RCOO^-$.

Certes, la perturbation introduite par l'ion $\overset{+}{Na}$ est peu importante (*fig.* 1) néanmoins, si elle était négligée, cela conduirait à une modification de 15 % de la valeur de γ^2 de l'ion $RCOO^-$, car les intensités diffusées sont faibles.

2° *Calcul de l'anisotropie optique de la liaison* C$\cdots$O. — Le groupement COO^- est constitué de deux liaisons indiscernables [7]. Pour simplifier le problème, nous avons supposé que ces liaisons C$\cdots$O sont à symétrie de révolution, ce qui implique que les polarisabilités transverse $\alpha_{\underline{\perp}}$ et perpendiculaires $\alpha_\perp$ sont égales : la seule inconnue est alors l'anisotropie optique de liaison $\gamma_{C\cdots O} = \alpha-\alpha_\perp$ (α étant la polarisabilité optique principale longitudinale).

Alors, le tenseur principal de polarisabilité d'une liaison C$\cdots$O se représente comme suit :



$\theta = 117°$ [7], $\rho = 126°$ [7] pour $R = CH_3$.

En se donnant un trièdre de référence et connaissant la matrice des cosinus directeurs reliant les axes principaux de polarisabilité de chaque liaison à l'axe de référence, il est possible d'établir une relation entre l'anisotropie optique du groupement R et les anisotropies optiques de liaison. Dans le cas de l'ion carboxylate on obtient

$$\gamma^2 = \gamma_R^2+\gamma_{C\cdots O}^2\,[1+3\,c^2]+\gamma_R\,\gamma_{C\cdots O}\,[1-3\,c^2+6\,a^2\,c^2-abcd],$$

expression pour laquelle $a = \cos\theta$, $b = \sin\theta$, $c = \cos\rho$, $d = \sin\rho$.

La comparaison de la valeur expérimentale γ^2 et de la valeur calculée à l'aide de cette relation en fonction de $\gamma_{C=O}$ conduit à admettre la valeur $\gamma_{C=O} = 1,95$ Å^3 valeur identique à celle relevée pour l'anisotropie optique d'une liaison C=O [8]. Il faut remarquer néanmoins que ce dernier paramètre provient de déterminations effectuées en solvant inerte.

L'anisotropie optique moléculaire calculée pour l'ion $HCOO^-$ à partir de ces résultats est égale à 7,4 Å^6, en bon accord avec la valeur expérimentale : 7,35 ± 0,15 Å^6.

DÉTERMINATION DE L'ANISOTROPIE OPTIQUE DE LA LIAISON $C—\overset{+}{N}$. — Par analogie avec le travail précédent, on peut penser déterminer l'anisotropie optique de liaison $\gamma_{\overset{+}{CN}}$ à partir d'une molécule modèle comme le chlorydrate d'éthylamine ($Cl^-\overset{+}{H_3}NCH_2CH_3$).

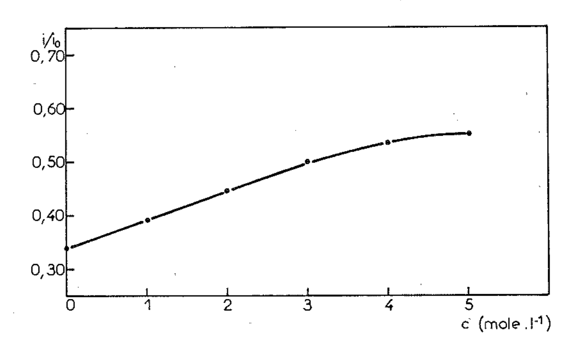


Fig. 1. — Intensité dépolarisée diffusée par le chlorure de sodium en solution dans l'eau en fonction de la concentration.

L'intensité dépolarisée diffusée par le cyclohexane est prise comme référence.

Malheureusement l'intensité dépolarisée diffusée par cette molécule en solution aqueuse est trop faible pour que la mesure de ce paramètre soit suffisamment précise. Dans ces conditions, nous avons pris la valeur trouvée pour une liaison CN (tableau II).

TABLEAU II

Anisotropie optique et polarisabilités optiques principales des groupements et liaisons considérés

Liaisons ou groupement	γ (Å^3)	$\alpha_{\parallel}$ (Å^3)	$\alpha_{\perp} = \alpha_{\underline{\perp}}$ (Å^3)	Référence
CN	0,22	0,82	0,60	[9]
NH	0,20	0,85	0,65	[10]
CC	1,31	1,38	0,07	[9]
CN et $\overset{+}{CN}$	1,24	1,44	0,20	[10]
CCH_3	1,25	3,35	2,10	[11]
C=O	1,95	4,69	1,99	Présent travail

CALCUL DE L'ANGLE ψ DE LA GLYCINE. — L'anisotropie optique moléculaire de la glycine a été calculée en fonction de ψ à l'aide d'un programme de calcul mis au point au laboratoire [12]. Les anisotropies optiques de liaison utilisées sont portées sur le tableau II. La comparaison de l'anisotropie optique moléculaire expérimentale et calculée

conduit à $\psi = 170 \pm 10°$ (13). L'incertitude relativement importante provient en particulier de la faible pente de la courbe théorique dans ce domaine (2).

Ce résultat est en parfait accord avec celui obtenu par le calcul de vibration (3) ($\psi = 180 \pm 2°$). Par ailleurs, cette étude montre qu'il est possible de déterminer avec une bonne prévision les intensités diffusées par des solutions aqueuses d'ions en utilisant des précautions expérimentales rigoureuses. Enfin, les paramètres optiques des groupements chargés déterminés dans ce travail permettront de compléter les informations données par les calculs de modes normaux dans le cas des oligoglycines.

(*) Séance du 2 janvier 1973.

(1) C. Destrade, C. Garrigou-Lagrange et M. T. Forel, *J. Mol. Struc.*, 10, 1971, p. 203.
(2) C. Destrade, *Thèse*, Bordeaux, nº C. N. R. S. A. O. 5482, 1973.
(3) C. Destrade, M. T. Forel et C. Garrigou-Lagrange, *Comptes rendus*, 273, série B, 1971, p. 376.
(4) C. Clément et C. Maraval, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1161.
(5) C. P. Rioux et C. Clément, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2139.
(6) P. Bothorel, *J. Colloïd. Sci.*, 27, p. 529.
(7) R. E. Marsh, *Acta Cryst.*, 11, 1959, p. 654.
(8) S. Stessin et C. Clément, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 261.
(9) P. Bothorel, C. Clément et P. Maraval, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 568.
(10) G. Richoux, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, 1971.
(11) C. Clément, Communication privée.
(12) M. Avignon, C. Garrigou-Lagrange et P. Bothorel, *J. Chim. Phys.*, 69, 1972, p. 64.
(13) Ce résultat pourrait être mis en cause par le choix « arbitraire » de l'anisotropie optique de la liaison $\overset{+}{\mathrm{C}}\mathrm{N}$. Une étude critique de l'influence de ce paramètre sur les valeurs calculées de γ^2 montre que dans un domaine de valeurs raisonnables de $\gamma_{l\,\overset{+}{\mathrm{CN}}}$, il n'y a de solution au problème que dans l'intervalle $150° \leqq \psi \leqq 180°$.

Centre de Recherche Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33405 *Talence.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Synthèse et caractéristiques de monocristaux de type pyrochlore d'oxydes doubles de platine (IV) et de terres rares.* Note (*) de MM. **Jean Ostorero, Helmy Makram** et **Jean Loriers**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Des monocristaux d'oxydes doubles de platine (IV) et de terres rares ont été préparés par une méthode simple de cristallisation en flux sous faible pression d'oxygène. Une étude cristallographique et magnétique a été effectuée.

Dans un travail récent, Hoekstra et coll. [(1), (2)] ont préparé à l'état polycristallin une série de dérivés de type pyrochlore d'oxydes doubles de platine (IV) et de terres rares $Tr_2Pt_2O_7$. Ces auteurs ont employé une technique assez délicate mettant en œuvre un équipement onéreux et ne s'appliquant qu'à des matériaux frittés. Cette méthode consiste à traiter les oxydes à haute température sous très forte pression (20-60 kbar) pour éviter leur décomposition à la température de réaction.

Cette Note a pour objet de présenter une technique expérimentalement simple que nous avons mise au point afin d'obtenir ces pyrochlores et plus particulièrement ceux d'yttrium, de néodyme, holmium et gadolinium soit à l'état polycristallin soit sous forme de monocristaux.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — *Synthèse de monocristaux de* $Y_2Pt_2O_7$. — La croissance de monocristaux s'opère par cristallisation en flux sous pression d'oxygène suivant la méthode mise au point par l'un de nous [(3), (4)].

Dans une première série d'expériences, nous avons exploré différents paramètres influençant la synthèse du composé $Y_2Pt_2O_7$ (rapport oxyde/fondant, traitement thermique) et dans une deuxième série d'expériences, nous avons appliqué ces résultats à la synthèse des composés de néodyme, de holmium et de gadolinium.

Les réactifs de départ sont constitués par du nitrate d'yttrium et du platine métal sous forme finement divisée qui présente l'avantage de faciliter l'homogénéisation du bain.

Le passage à la valence 4 du platine est obtenu en assurant une atmosphère oxydante qui favorise la formation de l'oxyde PtO_2 [(5), (6)] et par l'emploi d'un excès de peroxyde de plomb PbO_2 qui attaque le platine divisé à haute température et par la suite se transforme en PbO qui vient s'ajouter au flux. Le rapport oxydes actifs/fondant est de l'ordre de 70 moles %.

Les réactifs soigneusement mélangés sont placés dans un creuset en platine fermé, chauffé à une température de l'ordre de 1 290°C environ pendant 16 h dans un autoclave sous pression d'oxygène de 12 bars suivi d'un refroidissement lent à une vitesse uniforme de 1,5°C/h jusqu'à 950°C (11).

Le tableau I rassemble les résultats obtenus avec différentes compositions de fondant.

Les cristaux ainsi obtenus, de forme octaédrique ont des faces très bien développées pouvant atteindre quelques millimètres et ne présentent aucune inclusion.

Les cristaux ont été identifiés par les techniques de rayons X (clichés de Debye-Scherrer, méthode du cristal tournant et de Weissenberg) et leur composition déterminée par spectrométrie de fluorescence X en utilisant des échantillons de référence ainsi que par analyses chimiques.

TABLEAU I

Expérience	Composition du mélange initial (mole %)					Cristaux
	PbO	PbO_2	PbF_2	$Y(No_3)_3$	Pt	
I	70	–	–	15	15	Pas de cristaux (Y_2O_3+Pt)
II	24	18	37	9	12	$Pb_{1,5}Y_{0,5}Pt_2O_{7-\gamma}F_{2\gamma}$ très petits octaèdres
III	45	25	–	15	15	$Y_2Pt_2O_7$ et $Pb_2Pt_2O_7$ octaèdres noirs (3 mm environ)
IV	–	–	70	15	15	Pas de cristaux
V	–	70	–	15	15	$Y_2Pt_2O_7$. Meilleur rendement. 6 octaèdres noirs 3-6 mm et poudre de petits cristaux

L'examen du tableau I montre que :

– La présence de PbO_2 dans le bain est indispensable à la formation du composé pyrochlore.

– Lorsqu'il y a cristallisation simultanée de $Y_2Pt_2O_7$ et $Pb_2Pt_2O_7$, les cristaux de platinate de plomb sont de mauvaise qualité. Ceci s'explique par le fait que $Pb_2Pt_2O_7$ cristallise dans un intervalle de température compris entre 950 et 700°C situé dans la zone de refroidissement rapide du creuset.

– Lorsque le mélange initial renferme du fluorure de plomb on remarque la formation d'une solution solide entre $Y_2Pt_2O_7$ et $Pb_2Pt_2O_7$ ce qui pourrait être attribué à la forte tendance de PbF_2 à s'ioniser en Pb^{2+} et F^- (7) et/ou à l'abaissement de la température de fusion.

– Le bain de fusion contenant un excès de PbO_2 permet d'obtenir des monocristaux de bonne qualité, bien que ce fondant présente l'inconvénient d'attaquer le creuset de platine.

Synthèse de monocristaux de pyrochlores de néodyme, holmium et gadolinium. — Nous avons tenté de répéter la même expérience dans les mêmes conditions pour préparer des monocristaux de pyrochlores de terres rares et tout particulièrement $Tr_2Pt_2O_7$ (Tr = Nd, Gd et Ho).

La synthèse a été effectuée avec la composition molaire suivante :

$$PbO\ (35\%),\quad PbO_2\ (35\%),\quad Pt\ (15\%),\quad Tr_2O_3\ (15\%).$$

Pour éviter la présence d'oxydes d'azote dans l'atmosphère de l'autoclave, nous avons utilisé les terres rares sous forme d'oxydes. Nous avons ainsi été amenés à augmenter la température de palier qui passe de 1 290 à 1 310°C.

Le creuset est ensuite refroidi lentement (1,5°C/h environ) jusqu'à 950°C puis trempé afin d'éviter la formation du pyrochlore de plomb.

Les cristaux de pyrochlore de terres rares sont des octaèdres de 5 à 6 mm sans inclusions apparentes.

L'examen des cristaux, tels que l'on peut les observer dans le creuset après son extraction du four, appelle quelques remarques :

– Les cristaux les plus gros se trouvent à la surface du bain où l'évaporation du fondant bien que limitée est la plus importante et où le bain est le moins concentré en flux ce qui favorise la croissance dendritique par un mécanisme semblable à celui proposé par Lefever et coll. [8].

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS. — *Caractéristiques cristallographiques.* — Les valeurs du paramètre de la maille cubique des différents pyrochlores synthétisés sont rassemblées dans le tableau II. Elles ont été obtenues à partir des raies en retour du diagramme Debye-Scherrer ainsi que par des clichés de cristal tournant.

TABLEAU II

Composé	a_0 (Å) $\pm$ 0,010
$Y_2Pt_2O_7$	10,157
$Pb_2Pt_2O_7$	10,281
$Y_{0,5}Pb_{1,5}Pt_2O_{7-\gamma}F_{2\gamma}$	10,246
$Nd_2Pt_2O_7$	10,373
$Ho_2Pt_2O_7$	10,160
$Gd_2Pt_2O_7$	10,260

Des diagrammes de Weissenberg pris sur les strates 0 à 5 ont montré que ces matériaux ont la structure pyrochlore et appartiennent au groupe d'espace $F\,d\,3\,m$.

Caractéristiques magnétiques. – Les mesures de susceptibilité ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant type Foner [9] en fonction de la température de 4,2 à 300 K dans un champ de 5 kGs.

On remarque qu'au dessus de 25 K ($Nd_2Pt_2O_7$), 4,2 K ($Gd_2Pt_2O_7$), 30 K ($Ho_2Pt_2O_7$), la susceptibilité magnétique des pyrochlores de terres rares suit la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{C}{T-\theta}.$$

Le tableau III rassemble les valeurs de θ et de C_{molaire} pour les trois pyrochlores, ainsi que les valeurs des moments paramagnétiques n_{eff} déduites des résultats expérimentaux, calculées d'après la formule

$$n_{\text{eff}} = \left(\frac{3\,k\,C_{\text{at}}}{N_0\,\mu_\beta^2}\right)^{1/2}.$$

L'examen du tableau III montre que les valeurs du moment magnétique calculées sont légèrement plus faibles que celles de l'ion libre. Ceci peut être attribué à la présence d'éléments étrangers en faible quantité.

TABLEAU III

Composé	θ (K)	$C_{molaire}$ (K.emu/mole)	n_{eff} (μβ)
$Nd_2Pt_2O_7$	—37	2,80	3,35
$Gd_2Pt_2O_7$	—14	13,0	7,20
$Ho_2Pt_2O_7$	—10	21,6	9,32

(*) Séance du 21 janvier 1974.

(1) H. R. HOEKSTRA et F. X. GALLAGHER, *Inorg. Chem.*, 7, (12), 1968, p. 2553.
(2) H. R. HOEKSTRA, S. SIEGEL et F. X. GALLAGHER, *Adv. in Chem. Ser.*, 98, 1971, p. 39.
(3) H. MAKRAM, L. TOURON et J. LORIERS, *J. Cryst. Gnowth*, 3-4, 1968, p. 452.
(4) G. WALLEZ, H. MAKRAM et J. LORIERS, *Comptes rendus*, 269, série B, 1969, p. 1117.
(5) G. C. FRYBURG et H. M. PETRUS, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 1961, p. 496.
(6) J. C. CHASTON, *Platinum Metals Rev.*, 10, (3), 1966, p. 91.
(7) H. H. QUON et A. J. POTVIN, *J. Cryst. Gnowth*, 10, 1971, p. 124.
(8) R. A. LEFEVER, A. B. CHASE, et J. W. TORPY, *J. Amer. Cer. Soc.*, 44, 1961, p. 141.
(9) S. FONER, *Rev. Sci. Instr.*, 30, (7), 1959, p. 548.
(10) LANDOLT-BÖRNSTEIN, II-9, 1963, *Magnetische Eigenschaften*, Springer Verlag, Berlin.
(11) Lorsque la vitesse de refroidissement est supérieure à 10°C/h, les pyrochlores de terres rares se présentent sous forme de poudre, ce qui indique que cette technique s'applique également à la synthèse des matériaux polycristallins.

Laboratoire de Recherches sur les terres rares,
C. N. R. S.,
1, *place Aristide Briand*,
92190 *Meudon-Bellevue*.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique et morphologique de la sulfuration par le sulfure d'hydrogène de l'oxyde de nickel monocristallin.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Gautherin** et **Jean-Claude Colson**, présentée par M. Paul Laffitte.

La sulfuration de monocristaux d'oxyde de nickel par le sulfure d'hydrogène conduit à la formation d'une couche protectrice compacte de monosulfure de nickel. La vitesse de sulfuration est fixée par la diffusion des ions oxygène et nickel dans la couche de sulfure. Comme dans la corrosion des métaux, on constate la formation d'une zone alvéolée à l'interface interne créée par diffusion ionique vers l'interface externe.

L'étude de la sulfuration des oxydes métalliques par le sulfure d'hydrogène présente un intérêt certain si l'on considère que de nombreux métaux et alliages doivent leur résistance à la corrosion au film d'oxyde protecteur qui recouvre leur surface.

Bien que les systèmes susceptibles d'être étudiés soient nombreux, nous avons pu constater [(1), (2)] que le choix d'un système le plus simple possible s'imposait. L'exemple de l'oxyde de nickel monocristallin nous a semblé particulièrement favorable compte tenu des observations déjà réalisées au laboratoire sur des échantillons pulvérulents (3) et confirmées par Dorer sur de l'oxyde de nickel déposé sur support (4).

Les moyens expérimentaux utilisés pour ce travail ont été la thermogravimétrie, la radiocristallographie par diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie X et la spectroscopie des électrons Auger.

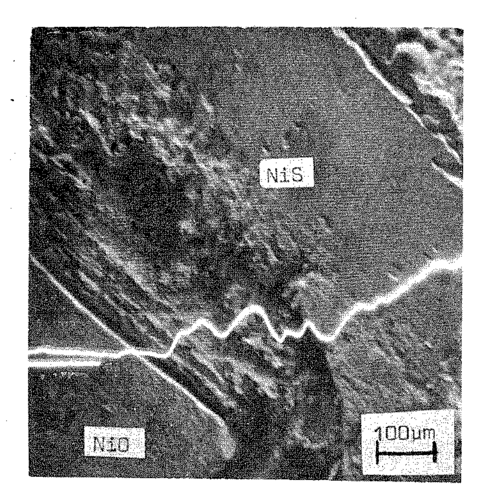
Les monocristaux d'oxyde de nickel de pureté 99,99 % ont été obtenus par la méthode de Verneuil puis taillés suivant les faces (100) et (111) et polis. Les traces d'impuretés déterminées par spectroscopie des électrons Auger sont, outre le carbone, le chlore.

ASPECT MORPHOLOGIQUE DE LA RÉACTION. — Dès les premiers instants de la sulfuration on observe la formation d'une couche continue de monosulfure de nickel NiS. La propagation du front de réaction s'effectue à la même vitesse, parallèlement aux faces d'attaque (100) ou (111). La couche de sulfure est compacte (*fig.* 1), mais on note la présence de porosités fermées en quantités croissantes lorsque l'on s'approche de l'interface sulfure oxyde. Au niveau du front de réaction, on met en évidence la formation d'une zone alvéolée analogue dans sa morphologie. à celle formée lors de la sulfuration de certains métaux tels que le cuivre ou le fer [(5), (6), (7)]. Son observation nécessite un sectionnement et un polissage des cristaux sulfurés, elle est rendue délicate par la fragilité du sulfure, mais elle est facilitée, dans certains cas, par le masquage de l'une des faces des petits cubes traités, ce qui permet l'introduction de résine dans les cavités avant préparation (*fig.* 2). La zone poreuse localisée au voisinage de l'interface interne contrairement à ce qui avait été mis en évidence pour les métaux [(5), (6), (7)], se trouve dans le sulfure comme l'indique l'analyse par spectroscopie X (*fig.* 1). En fin de sulfuration, il demeure une cavité interne localisée au centre du sulfure, mais son volume est faible par rapport à celui de l'oxyde de départ (*fig.* 3). On note qu'il est fonction de la vitesse de réaction, c'est-à-dire du flux de lacunes à l'interface interne.

ASPECT CINÉTIQUE DE LA SULFURATION. — L'analyse thermogravimétrique de cubes monocristallins (100) ou (111) de 1 mm de côté a été effectuée dans les conditions suivantes : $650 < T < 720°C$ et $15 < P < 80$ Torr. Les courbes « paraboliques » obtenues s'interprètent en assimilant les cubes à un plan jusqu'à un taux de transformation de 0,6 (8).

La loi parabolique classique qui traduit un processus diffusionnel est parfaitement suivie, l'énergie d'activation expérimentale est comprise entre 17,4 ± 1 et 19,6 ± 1 kcal.mole^{-1} suivant l'orientation cristalline des faces attaquées. Au-delà de $\alpha = 0,6$ on peut admettre que compte tenu des dimensions du solide initial la symétrie sphérique peut être admise en première approximation ([8]). Là encore, les transformées sont linéaires et les énergies d'activation sont identiques aux précédentes.

Afin de vérifier ces résultats globaux, nous avons tracé à partir d'observations morphologiques, la courbe d'épaississement de la couche de sulfure en fonction du temps.



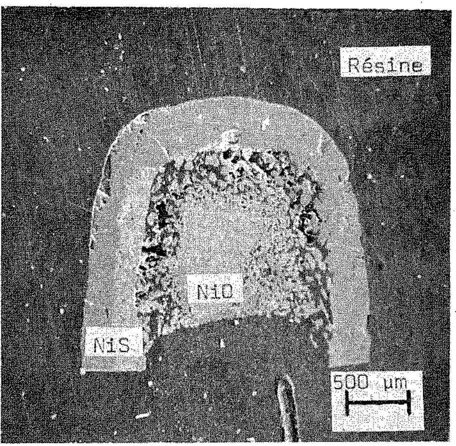


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — NiO partiellement sulfuré $\alpha = 0,75$. Profil de concentration en soufre.

Quelle que soit l'orientation de la face attaquée, la loi suivie est parabolique. L'énergie d'activation déterminée est de 17,5 kcal pour la face (100) et 19,7 kcal pour la face (111) valeurs voisines de celles déterminées sur poudre ([3]) (19,6 kcal). La loi de pression homographique est elle aussi identique à celle trouvée sur poudre ([3]).

Discussion. — L'ensemble de ces résultats permet de confirmer totalement le mécanisme que nous avons proposé et interprété à partir des résultats obtenus sur poudre ([3]). On observe la formation d'une couche de sulfure protectrice compacte qui montre que la réaction ne peut se développer que par diffusion simultanée de deux ions de signes contraires $O^{=}$ et Ni^{++} à travers le réseau de sulfure en direction de l'interface externe. Nous avions proposé un traitement théorique de ce problème en étendant la théorie de Wagner au problème de la diffusion simultanée des constituants de l'oxyde et en sens opposé de l'anion $S^{=}$ à l'interface externe. Mais ici, les observations morphologiques semblent pouvoir s'interpréter en considérant comme négligeable la mobilité des ions $S^{=}$ par rapport à celle des ions $O^{=}$ et Ni^{++}.

L'analogie entre les mécanismes de sulfuration des métaux et ceux des oxydes est confirmée par les observations morphologiques. La diffusion des cations et des anions vers l'interface externe provoque la création d'une zone alvéolée au niveau de l'interface

interne, la couche de sulfure s'édifiant à l'interface externe en même temps que l'eau formée à ce niveau est désorbée. La morphologie de la zone interfaciale interne et la nature de la phase la constituant est cependant différente de celle mise en évidence pour les métaux. Ces différences sont liées à la viscosité (9) ($T_{f(NiS)} = 920°C$) du sulfure et à la taille élevée des cristaux traités. On note (*fig.* 4) une courbure du sulfure qui traduit un fluage identique à celui connu pour les grandes faces des éprouvettes métallurgiques oxydées ou sulfurées (10) permettant un remplissage partiel des alvéoles localisées au voisinage de l'interface interne et qui explique que cette zone soit constituée de sulfure. Celui-ci suit partiellement le front de réaction, et il en résulte en fin de réaction la formation d'une cavité interne d'un volume plus faible que celui de l'oxyde de départ, bien que tout le nickel et l'oxygène aient diffusé vers l'interface externe.

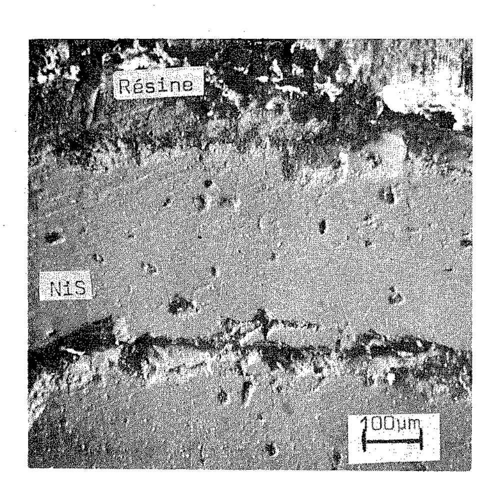


Fig. 3

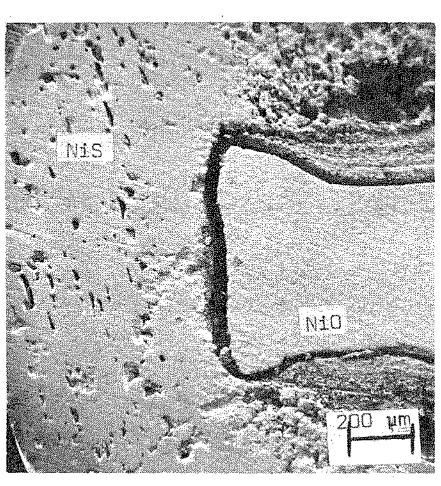


Fig. 4

Nous étudions actuellement les premières étapes de la sulfuration de l'oxyde de nickel par le sulfure d'hydrogène afin de déterminer si l'analogie de comportement avec les métaux se conserve dans la période d'initiation, c'est-à-dire dans les étapes d'adsorption, de germination et de formation d'un film mince.

(*) Séance du 28 janvier 1974.

(1) J. C. Gautherin et J. C. Colson, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974 (à paraître).
(2) J. C. Gautherin, F. Le Boete et J. C. Colson, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(3) J. C. Colson, D. Delafosse et P. Barret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1968, p. 146.
(4) F. H. Dorer, *J. Catalysis*, 13, 1967, p. 65.
(5) J. C. Colson, M. Lambertin et P. Barret, *React. of Solids*, Chapman et Hall, Londres, 1972, p. 283.
(6) M. Lambertin et J. C. Colson, *Oxyd. of Metals*, 7, n° 3, 1973, p. 165.
(7) M. Lambertin et J. C. Colson, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 615.
(8) J. Bernard, *L'oxydation des métaux*, Gauthier-Villars, Paris, I, 1962, chap. 10.
(9) A. H. Cottrell, *The Mech. Prop. Met.*, A. Wiley, p. 201-206.
(10) S. Mrowec, *Zaris teorii ulteniania metali*, Slask Katowice, 1969.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences Mirande,
21000 *Dijon.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Cinétiques de croissance, identification et évolution structurale des couches d'oxydes formées en milieu de pH* 13 *sur des alliages* U-V 0,2 % *et* U-Cr 0,2 %. Note (*) de MM. **Gérard Pommier**, **Gérard Jouve**, **Marc Aucouturier** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Ce travail complète les résultats acquis sur l'uranium de pureté électrolytique par une étude de l'influence des éléments d'addition chrome et vanadium en milieu sodique de pH 13. Les résultats cinétiques ont été obtenus par la méthode optique déjà utilisée [1] sur l'uranium pur. Les valeurs des indices de réfraction des oxydes identifiés sont prises, comme dans le travail précité, égales à $n = 1{,}70$ pour l'hydrate UO_3, $2\,H_2O$ et $n = 2$ pour l'oxyde UO_2. Nous rappellerons toutefois que seules les variations relatives d'épaisseur sont déterminées par la méthode utilisée.

De façon générale, nos résultats ne présentent pas de différences fondamentales vis-à-vis de ceux obtenus sur le métal pur.

— La séquence des oxydes identifiés par diffraction électronique en incidence rasante est identique [2] : UO_2 est formé par voie potentiostatique aux valeurs comprises entre −50 et +50 mV/SCE. La cinétique d'épaississement de la couche est, pour ces valeurs de potentiel, linéaire en fonction du temps.

— Pour des valeurs de potentiel supérieures à +50 mV/SCE, l'hydrate UO_3, $2\,H_2O$ forme tout d'abord une couche homogène avec une cinétique d'épaississement linéaire. Les taux d'accroissement sont de 90 Å/mn pour l'alliage U-V et de 105 Å/mn pour l'alliage U-Cr (*fig.* 1). Ils sont indépendants de la valeur du potentiel imposé.

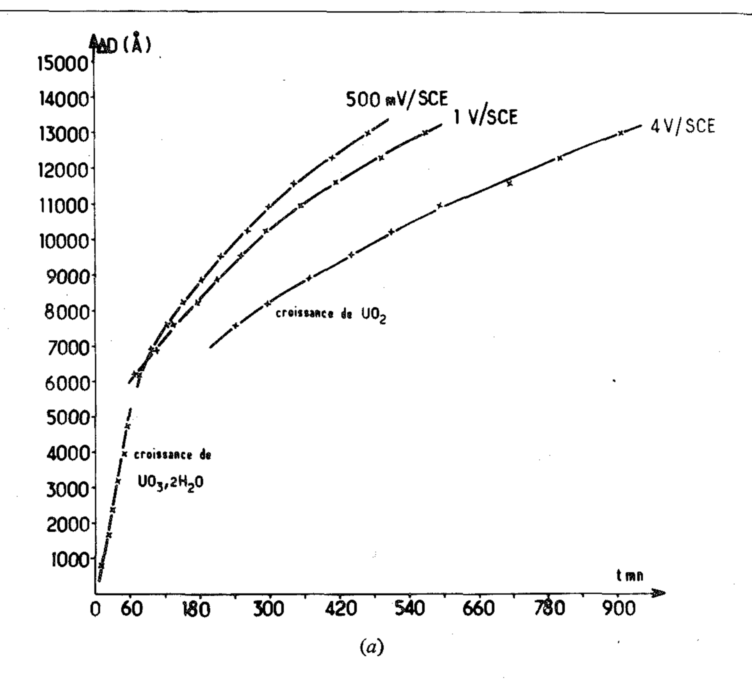
— On assiste ensuite, lors de la poursuite de l'expérience potentiostatique à la formation, sous-jacente à l'hydrate, d'une couche d'oxyde UO_2 dont la cinétique est à caractère pseudo-parabolique ralenti (*fig.* 1). En ce qui concerne l'évolution structurale des couches, les alliages étudiés ont un comportement très voisin de celui du métal pur en ce sens qu'on observe une fissuration de la couche d'hydrate superficielle coïncidant sensiblement dans le temps à l'apparition de la couche sous-jacente de UO_2.

L'évolution de la fissuration conduit, comme avec l'uranium, à la desquamation partielle de la couche externe (*fig.* 2).

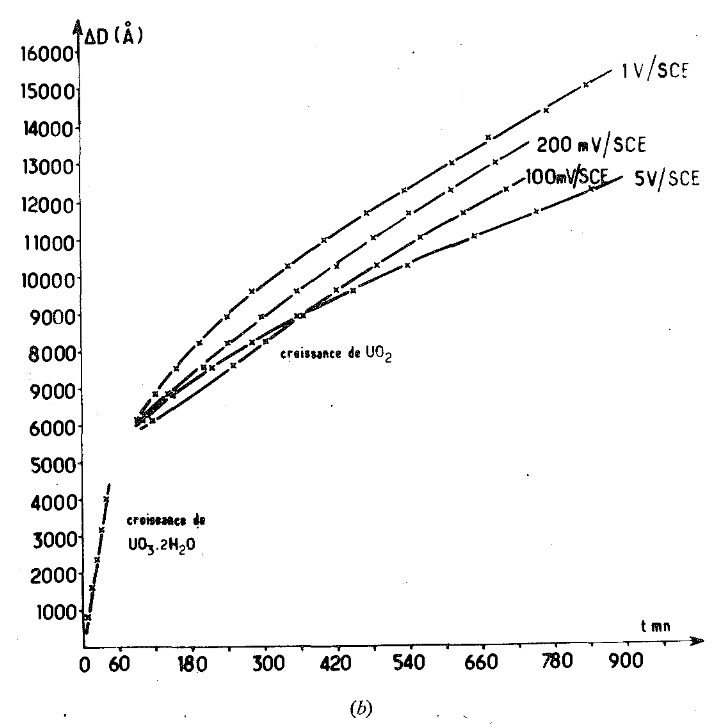
Il faut remarquer que la cinétique d'accroissement de UO_2 est d'autant plus ralentie que la valeur du potentiel de travail est plus élevée, phénomène déjà observé sur l'uranium et qui est contraire à un modèle simple de croissance de la couche de UO_2 contrôlée par la seule valeur du champ de Maxwell; il faut prendre en considération la diffusion des porteurs dans la couche externe ainsi que l'évolution morphologique de cette dernière couche (fissuration). Ce point est discuté par G. Jouve dans sa thèse [3].

Toutefois, à densité de courant égale, le taux d'accroissement d'épaisseur de la couche d'hydrate observé sur le métal pur est de 140 Å/mn. Cette différence a pu être qualitativement interprétée par une augmentation des pertes par conduction électronique lors de la formation de la couche de UO_3, $2\,H_2O$ sur les alliages.

On observe de plus, sur les films d'oxydes formés sur les alliages, une plus grande densité de fissures, la dimension des cellules du réseau de fissuration est, sur les alliages, très inférieure à celle observée sur l'uranium pur.



(*a*)



(*b*)

Fig. 1. — Cinétiques de croissances, en fonction du potentiel appliqué, relatives à (*a*) U — V, 0,2 % et (*b*) U-Cr, 0,2 %, en milieu de pH 13.

Nous avons pu écarter l'hypothèse selon laquelle la morphologie de la fissuration serait en relation avec la répartition des carbures présents dans les alliages :

— D'une part, une étude micrographique comparant nos échantillons avant et après oxydation n'a pas permis, sur une même plage, de mettre en évidence une plus grande densité de fissures à l'aplomb des carbures. Les points de claquage semblent répartis d'une façon aléatoire sur la surface de l'échantillon (*fig.* 3).

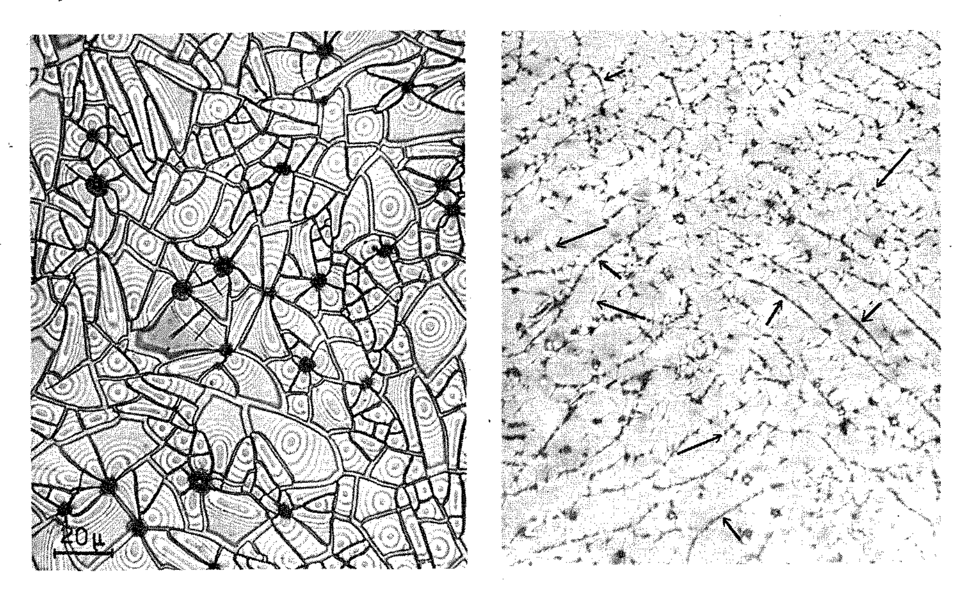


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Micrographie d'un échantillon desquamé partiellement.
U-Cr : 0,2 %; V = 100 mV. Durée du traitement 13 h 30 mn; pH 13.

Fig. 3. — Micrographie montrant l'indépendance des points de claquage et du réseau de carbures.
U-V : 0,2 %; maintien de 50 mn à 200 mV; pH 13.
→ carbures; ⟶ claquages.

— D'autre part, des observations ont été effectuées sur des échantillons de même teneur en vanadium mais contenant l'un 220.10^{-6}, l'autre 64.10^{-6} de carbone. Malgré une distribution très différente de la précipitation des carbures, la densité des fissures et la dimension des cellules du réseau de fissuration sont identiques dans les deux cas.

Il nous a semblé alors intéressant de déterminer la nature des éléments d'impuretés pouvant être présents dans les couches d'hydrate formées à la fois sur les alliages et sur le métal pur.

Ce travail a été réalisé à l'aide de l'analyseur ionique ([4]). Les premiers résultats sont :

1° des ions alcalins provenant vraisemblablement de la solution se retrouvent dans les films superficiels;

2° le chrome est également présent dans les couches formées aussi bien sur l'alliage U-V que sur le métal pur (teneur nominale en chrome de l'alliage U-V : 10.10^{-6} et de l'uranium électrolytique : 20.10^{-6});

3° nous n'avons pu démontrer la présence de vanadium même dans les couches d'hydrate formées sur l'alliage U-V.

Ces résultats laisseraient supposer que les similitudes de comportement observées entre les alliages et le métal pur en milieu de pH 13 auraient pour origine la présence de chrome dans les couches d'hydrate. Cette hypothèse est la base d'un travail en cours.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

(1) G. Jouve, M. Aucouturier et P. Lacombe, *J. Nucl. Mat.*, 39, 1971, p. 339-344.

(2) G. Jouve, M. Aucouturier et G. Béranger, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 110.

(3) G. Jouve, *Thèse*, Orsay, 1971.

(4) Les expériences à l'analyseur ionique ont été réalisées dans le laboratoire de Physique des Solides de M. le Professeur G. Slodzian.

Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
Laboratoire de Métallurgie physique,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 177,
91405 *Orsay.*

MÉTALLURGIE. — *Mise en évidence des paramètres qui déterminent le niveau des contraintes thermiques résiduelles de trempe.* Note (*) de MM. **Jean-Charles Chevrier, François Moreaux** et **Gérard Beck**, présentée par M. Georges Chaudron.

A l'aide du calcul des variations des contraintes thermiques qui se développent au sein de l'éprouvette lors de son refroidissement par trempe, nous étudions le processus de génération des contraintes résiduelles et nous déterminons les principaux paramètres qui les contrôlent.

Nous nous limitons, pour simplifier, à la discussion de l'évolution des contraintes tangentielles σ_θ. Le schéma (*a*) de la figure donne les valeurs de σ_θ calculées pour la surface de l'éprouvette à partir du profil de température, dans les différents domaines de déformation qui se succèdent au cours du refroidissement. Lorsque la tranche d'espace considérée se trouve dans un domaine plastique (P ou PEP), les contraintes sont faibles puisque la pente de la courbe de traction est plus faible qu'en domaine élastique [1]. Le second schéma (*b*) de la figure donne, après changement de variable, la vraie valeur des contraintes calculées obtenue en rendant continue l'évolution de σ_θ. On remarque alors que la contrainte résiduelle se déduit des trois translations de σ_E, σ_P et σ_{PE} soit

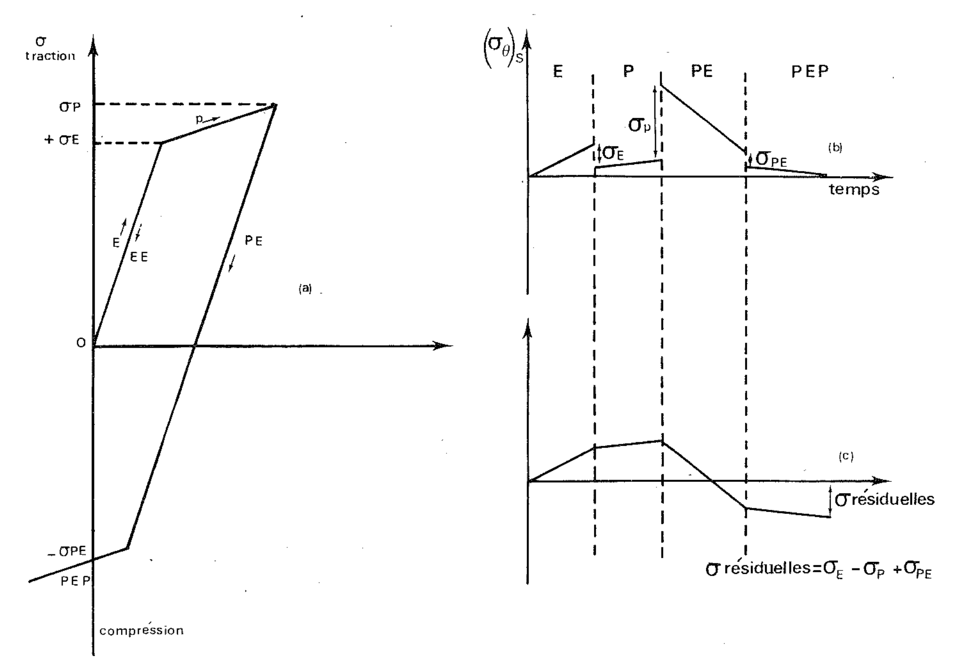
$$\sigma_{\theta S(t=\infty)} = \sigma_E - \sigma_P + \sigma_{PE}.$$

Dans la plupart des cas d'alliages qui ne se transforment pas, la zone superficielle de l'éprouvette n'atteint jamais le domaine PE. On remarque donc que le taux de contraintes résiduelles est simplement fonction des écarts de contraintes calculées à partir de la répartition de température, avant tout changement de variable correspondant aux changements d'état E-P et P-PE. Or, dans le cas des refroidissements rapides, c'est-à-dire quand il ne se forme pas de couche de caléfaction à l'instant initial de la trempe, on atteint rapidement le maximum de vitesse de refroidissement. Le passage, en domaine plastique, a lieu à une température élevée, donc avec une valeur faible des modules élastique et plastique. L'écart σ_E reste alors très faible, de l'ordre de 2 à 4 hbars en surface. C'est donc pratiquement au moment du passage d'une augmentation des contraintes en domaine plastique à une diminution des contraintes en domaine élastique que se définit le taux des contraintes résiduelles.

A partir de cette analyse, il est possible de dégager les principaux facteurs qui influent sur le taux de contraintes résiduelles. Au moment où la vitesse de refroidissement en surface atteint sa valeur maximale, le centre et la surface de l'éprouvette passent du domaine P au domaine PE. Il y a relaxation des contraintes. L'écart σ_P est alors fonction des propriétés mécaniques du métal à la température considérée. Les contraintes résiduelles sont donc d'autant plus faibles que cette température est plus élevée et que σ_P est plus faible. Il en résulte qu'un alliage qui possède de bonnes propriétés mécaniques à haute température accuse des contraintes résiduelles plus importantes. Pour un alliage donné, il sera toujours intéressant, pour abaisser le niveau des contraintes résiduelles, d'élever la température de l'éprouvette à laquelle le flux de chaleur transmis au liquide de trempe est maximal.

En outre, le taux de contraintes résiduelles est lié à la valeur de l'écart de température entre le centre et la surface : un écart faible, donc un refroidissement lent, conduit à des contraintes faibles. Il conduit même à l'absence de contraintes résiduelles si le métal reste

constamment en domaine élastique. On vérifie bien ici la notion classique selon laquelle ralentir le refroidissement diminue les contraintes résiduelles. Cependant, nous venons aussi de montrer que cette condition suffisante n'est pas nécessaire puisque, par exemple dans le cas où on trempe à l'eau bouillante une éprouvette enrobée d'un dépôt de résistance thermique critique [3], l'écart de température entre le centre et la surface de l'éprouvette est diminué du fait de l'abaissement, moins rapide qu'en l'absence de dépôt, de la température superficielle.



Schémas représentant :

(*a*) Les notations des différents domaines :

E : Domaine élastique;

P : Domaine plastique ;

PE : Diminution de contraintes en domaine élastique après déformation plastique;

PEP : Déformation plastique lorsque la contrainte en domaine PE dépasse la limite élastique.

(*b*) Les variations calculées des contraintes dans les différents domaines de déformation.

(*c*) Les variations des contraintes après changement de variable.

Les contraintes résiduelles sont ainsi affaiblies [2]. On observe également que, comme cet écart de température reste constant tout au long du refroidissement, la déformation plastique se poursuit avec une légère augmentation des contraintes [2]. Le changement d'état P-PE se trouve reporté à une température plus basse que lors de la trempe à l'eau froide. σ_P tend donc à augmenter puisque le module élastique est plus élevé à basse température. On se trouve donc en présence de deux effets antagonistes :

— la diminution de la température de passage en domaine PE tend à augmenter les contraintes résiduelles;

– la diminution de l'écart maximal de température entre le centre et la surface tend à les diminuer.

C'est, en pratique, le second effet qui l'emporte sur le premier, ce qui permet d'interpréter le rôle favorable du dépôt.

Il faut remarquer que, si on compare entre eux différents alliages dont les propriétés mécaniques varient de façons très différentes avec la température, c'est dans le cas de ceux dont les propriétés sont les plus constantes que la technique des dépôts permet la plus forte atténuation des contraintes résiduelles de trempe. En effet, l'abaissement de la température lors du passage de la surface en domaine PE n'augmente que d'assez peu le niveau des contraintes. Il en résulte que la diminution de l'écart maximal de température devient le terme prépondérant.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

(1) J. C. Chevrier, *Thèse*, Nancy.
(2) J. C. Chevrier, F. Moreaux et G. Beck, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 585.
(3) J. C. Chevrier et G. Beck, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1276.

Laboratoire de Métallurgie
associé au C. N. R. S. sous le n° 159,
École Nationale Supérieure de la Métallurgie
et de l'Industrie des Mines,
parc de Saurupt,
54000 *Nancy.*

CHIMIE DES MÉTAUX. — *Du rôle de l'impureté azote sur la réaction de transport chimique en phase gazeuse* [⟨ Fe ⟩, ⟨ Cr ⟩, (HCl), (H_2)] *dans une enceinte isotherme.* Note (*) de MM. **Michel Papapietro** et **Gilbert Monnier**, présentée par M. Georges Chaudron.

A l'aide de la phase gazeuse (H_2), (HCl), ($CrCl_2$) il est possible, dans une enceinte isotherme (850-1080°C) de transporter des atomes de chrome sur un échantillon de fer à partir de chrome métallique disposé dans cette enceinte. Suivant le degré de pureté du fer en azote, la réaction chimique de transport change de nature. Pour un échantillon de fer, la réaction d'échange ($CrCl_2$) + ⟨ Fe ⟩ → ⟨ Cr ⟩ + ($FeCl_2$) décrit en première approximation les phénomènes observés. Si des atomes d'azote, environ 650.10^{-6}, se trouvent dans l'échantillon, la réaction de transport est alors principalement une réaction de réduction ($CrCl_2$) + (H_2) → ⟨ Cr ⟩ + 2 (HCl). Un film superficiel de nitrure $(Cr_{0,9}Fe_{0,1})_2N$ est responsable de ce changement.

Lorsque, dans une enceinte isotherme (850-1 080°C), deux métaux sont mis simultanément en présence d'une atmosphère hydrogénée halogénée, il se produit une réaction chimique de transport. En général, le transport est dissymétrique ([1]) : l'un des deux métaux se transporte sur l'autre, l'inverse n'a pas lieu. Dans le cas particulier du chrome et du fer, nous avons montré, dans une note précédente ([2]), que le transport s'effectue de façon symétrique : lorsqu'un atome de chrome se dépose sur l'échantillon de fer, un atome de fer est enlevé à l'échantillon : globalement la réaction s'écrit :

$$(CrCl_2)+\langle Fe \rangle \rightarrow (FeCl_2)+\langle Cr \rangle.$$

Nous avons ensuite montré ([3]) que la présence de faibles quantités de carbone (300.10^{-6}) dans l'échantillon de fer rendait le transport fortement dissymétrique : les atomes de chrome se déposent toujours sur l'alliage fer-carbone, mais les atomes de fer n'en partent presque plus : globalement la réaction s'écrit

$$(CrCl_2)+(H_2) \rightarrow \langle Cr \rangle+2\,(HCl).$$

Nous étudions maintenant le rôle que joue l'azote lorsqu'il est présent dans l'échantillon de fer en faible quantité : quelques centaines de parties par million.

Les échantillons de fer et d'alliage fer-azote (10 × 10 × 1,5 mm) sont obtenus à partir de fer Holzer O CC 1 dont l'analyse type moyenne est donnée dans le tableau I. Ils subissent d'abord un traitement de décarburation dans l'hydrogène humide (1 040°C)

TABLEAU I

Analyse type moyenne du fer Holzer OCCl

N..........	≦ 0,010	S...........	≦ 0,020	Mo..........	≦ 0,030
C...........	≦ 0,007	P...........	≦ 0,010	Cu..........	≦ 0,050
Mn.........	0,32 (moy.)	Ni..........	≦ 0,10	Al...........	0,10 (moy.)
Si...........	≦ 0,030	Cr...........	≦ 0,050		

pendant une semaine. L'alliage ainsi obtenu est désigné par Fe. L'alliage fer-azote, Fe-N, est ensuite préparé par séjour de l'alliage Fe dans une atmosphère N_2 95 %, H_2 5 %

à 930°C pendant 24 h. La quantité d'azote introduite pendant ce traitement est mesurée par pesée, elle est de l'ordre de 550.10^{-6}. Cette quantité correspond d'une part à l'azote dissous dans le fer γ dans les conditions du traitement, soit 250.10^{-6} au maximum et d'autre part à la formation de nitrures avec certains des métaux présents en impuretés dans le fer Holzer.

Les échantillons de l'alliage Fe et de l'alliage Fe-N sont disposés à l'intérieur d'une boîte cylindrique semi-étanche en fer (125 × 45 mm), ils sont entourés de chrome en grains. Une petite quantité de chlorure de chrome $CrCl_3$ (0,1 g) est placée au fond de la boîte, l'atmosphère est de l'argon. La boîte ainsi préparée est placée rapidement dans un tube laboratoire en acier réfractaire, balayé par l'hydrogène, la mise en température demande 15 mn. En fin d'expérience, la boîte est sortie du four et refroidie sous hydrogène. Les échantillons de l'alliage Fe ou de l'alliage Fe-N sont pesés avant et après réaction, les quantités de chrome déposé sont mesurées, après dissolution, par analyse chimique. La nature des phases est déterminée par diffraction de rayons X, « Dyctiobloc C. G. R. », chambre de 240 mm. La surface est examinée sur une coupe métallographique avec un microscope Reichert équipé d'un appareil de mesure de la microdureté.

RÉSULTATS. — 1. *Dépôt de chrome et départ de fer.* — Le tableau II résume les résultats.

Pour le fer le rapport du nombre d'atomes de chrome déposés au nombre d'atomes de fer partis est voisin de 1. Ce nombre est de l'ordre de 3 à 4 pour l'alliage fer-azote Fe-N.

2. *Aspect de la surface des échantillons.* — Après traitement, la surface des échantillons des alliages Fe et Fe-N présente un aspect brillant, la dimension des grains est nettement plus petite (10 μ environ) sur les échantillons d'alliage fer-azote.

TABLEAU II

Température (°C)	Durée du traitement	Nature de l'échantillon	Cr déposé (mg/cm²)	atomes Cr déposés / atomes Fe partis (±10 %)
930	6 h 30 mn	Fe	3,67	0,85
		Fe-N	3,56	4,4
1 000	2 h 40 mn	Fe	4,10	1,02
		Fe-N	5,15	3,45
	6 h	Fe	7,10	0,91
		Fe-N	7,0 7,37	3,75 3,86

3. *Observation métallographique.* — Les échantillons traités à 1 000°C pendant 8 h ont été préparés pour l'observation métallographique. Préalablement recouverts d'un dépôt de nickel, ils sont observés après attaque au nital à 3 %. Cette attaque permet de mettre en évidence la couche riche en chrome (Cr ≧ 13 %). Cette couche est de 40 μ sur le fer et de 53 μ sur le fer contenant de l'azote. La surface de ce dernier échantillon est constituée par une couche qui contraste légèrement par sa couleur, l'épaisseur de cette couche varie entre 1 et 2 μ. Elle est inattaquée par une solution de brome à 10 % dans le méthanol, sa dureté beaucoup plus grande que celle de la solution solide fer-chrome sous-jacente, est cependant difficile à mesurer. Il s'agit évidemment d'une couche de nitrure.

4. *Analyse de la couche de nitrure.* — Le composé semi-métallique est extrait à l'aide de la solution de brome. Il est aisé de s'assurer par observation au microscope qu'il s'agit bien de la couche qui recouvre les échantillons d'alliage Fe-N. Après broyage, le composé est analysé par diffraction de rayons X (Co K_α, filtre Fe; tableau III). L'étude radiocristallographique du nitrure β Cr_2N effectuée par Eriksson (4) dans les alliages Fe, Cr, N nous permet d'identifier le composé de surface comme étant le nitrure $\beta\,(Cr_{1-x}Fe_x)_2N$, avec $x \leqq 0{,}1$.

TABLEAU III

Résultats tirés de Eriksson Rad : Cr			Nos résultats Rad : Co K_α	
I	d_{mes}	*h k l*	d_{mes}	I
m⁻	3,05	1 0 1	–	–
m⁺	2,40	1 1 0	2,38	f
m⁺	2,24	0 0 2	2,22	m
F⁺	2,119	1 1 1	2,10	F
f	1,888	2 0 1	–	–
F	1,638	1 1 2	1,622	m
f	1,483	2 1 1	–	–
tf	1,427	1 0 3	–	–
F	1,388	3 0 0	1,388	m
F	1,268	1 1 3	1,258	m
tf	1,212	2 0 3	–	–
f⁺	1,210	2 2 0	–	–
F	1,719	3 0 2	1,171	m
F	1,160	2 2 1	1,152	m
		2 2 3	0,9297	F

β Cr_2N
$a = 4{,}805$ Å, $c = 4{,}479$ Å
En fait Cr_2N_x peut être non stœchiométrique
$0{,}74 < x < 1$
$4{,}7595 < a < 4{,}805$
$4{,}438 < c < 4{,}479$
$0{,}933 > \frac{c}{a} > 0{,}932$

$(Cr, Fe)_2N_x$
$a = 4{,}773 \pm 0{,}002$
$c = 4{,}445 \pm 0{,}004$
$\frac{c}{a} = 0{,}931$

f : faible; F : forte; m : moyenne; t : très.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — En présence de faibles quantités d'azote la réaction chimique de transport entre le chrome et le fer par l'intermédiaire de la phase gazeuse hydrogénée halogénée (H_2, HCl, $CrCl_2$) est principalement une réaction de réduction; la pression d'équilibre du chlorure de fer $FeCl_2$ est déterminée par la présence en surface non plus de la phase métallique cubique centrée fer-chrome, mais de la phase semi-métallique $(Cr_{1-x}Fe_x)_2N$ ($x \leqq 0{,}1$) : les liaisons fer-azote dans le nitrure sont de type covalent.

(*) Séance du 7 janvier 1974.

(1) P. Galmiche, *Corrosion*, 19, 1971, p. 394.
(2) M. Papapietro et G. Monnier, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 703.
(3) M. Papapietro et G. Monnier, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1311.
(4) S. Erikson, *Jernkontorets Ann.*, 1934, p. 530.

Laboratoire de Chimie
et Science des Matériaux,
Institut National des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de monomères halogénés et de leur polymérisation cationique. Homopolymérisation et copolymérisation cationiques des chloro-5 et fluoro-5 indènes.* Note (*) de MM. **Maurice Olivier** et **Ernest Maréchal**, présentée par M. Georges Champetier.

Les chloro-5 et fluoro-5 indènes ont été polymérisés et copolymérisés avec le styrène. L'étude des différents facteurs influant sur la polymérisation a été faite.

La préparation des monomères a été décrite dans un travail prédédent (1). Les notations et conditions expérimentales sont les mêmes que pour les dérivés-6 (2). Le nombre des essais avec le chloro-5 indène a été très limité car nous ne disposions que de très peu de monomère.

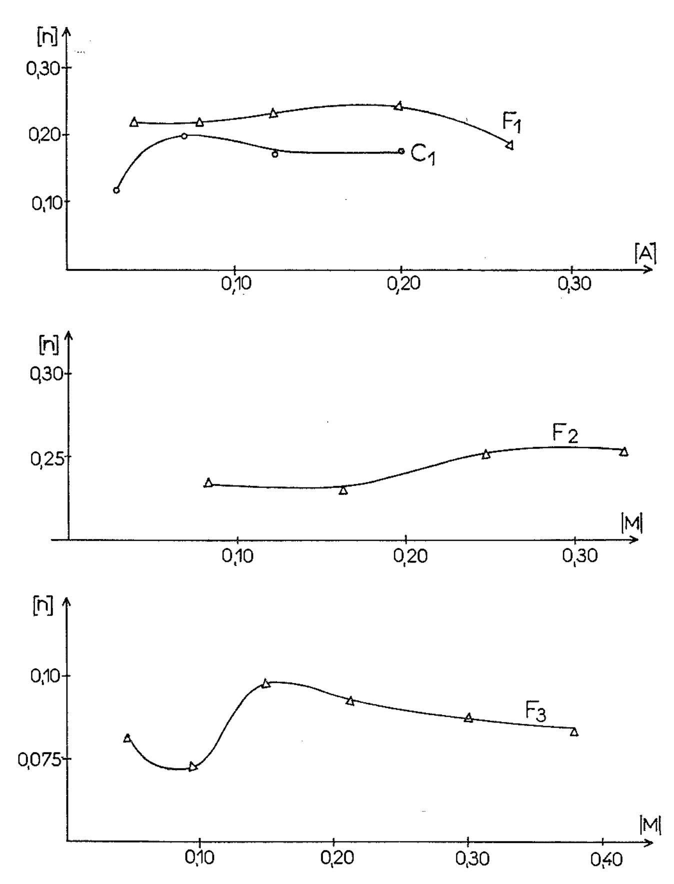


Fig. 1. — Homopolymérisation des halogéno-5 indènes. Amorceur $TiCl_4$.

Courbe F_1 : Variations de [η] avec [A] pour le fluoro-5 indène;
» C_1 : » » » » » chloro-5 indène;
» F_2 : » » » [M] » fluoro-5 indène; solvant CH_2Cl_2;
» F_3 : » » » » » fluoro-5 indène; solvant C_2H_5Cl.

Dans tous les cas [η] est exprimé en $100\ ml.g^{-1}$.

1. POLYMÉRISATIONS AMORCÉES PAR $TiCl_4$. — Sauf indication contraire, $\theta = -70^{\circ}C$ et $t = 5$ mn. Le solvant est le chlorure de méthylène ou le chlorure d'éthyle.

1° *Influence de la concentration en amorceur.* — [M] = 0,205, le solvant est CH_2Cl_2. Les variations de [η] avec [A] sont données par la figure 1, courbes F_1 pour le dérivé fluoré et C_1 pour le dérivé chloré.

2° *Influence de la concentration en monomère.* — Dans tous les cas, le rendement est de 100 % et [A] = 0,126. Les résultats sont donnés par la figure 1, courbe F_2 pour les polymérisations faites dans le chlorure de méthylène et F_3 pour celles réalisées dans le chlorure d'éthyle.

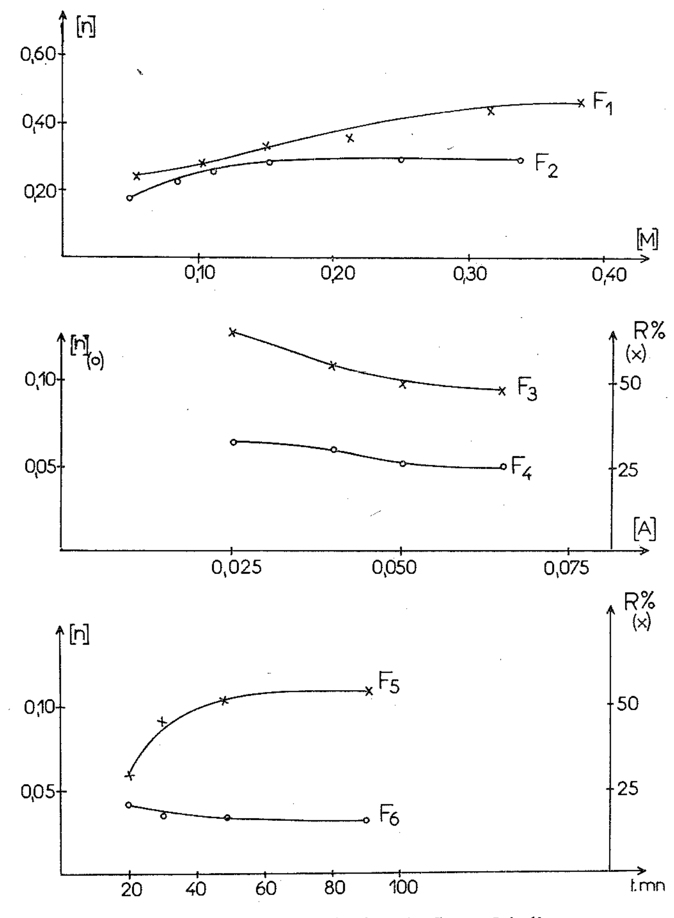


Fig. 2. — Homopolymérisation du fluoro-5 indène.

(*a*) Amorçage par BF_3. Variations de [η] en fonction de [M]. Courbe F_1 : solvant CH_2Cl_2. Courbe F_2 : solvant C_2H_5Cl.

(*b*) Amorçage par H_2SO_4. Influence de [A]. Courbe F_3 : R %; Courbe F_4 : [η].

(*c*) Amorçage par H_2SO_4. Influence de la durée *t* (en minutes) de la polymérisation. Courbe F_5 : R %; Courbe F_6 : [η].

Dans tous les cas [η] est exprimé en $100\ ml.g^{-1}$.

2. Polymérisations amorcées par BF_3. — L'étude a été faite en fonction de la concentration en monomère; la quantité de BF_3 introduite a été définie comme dans l'article précédent ([3]). Les essais ont été menés dans le chlorure de méthylène (*fig.* 2, courbe F_1) et le chlorure d'éthyle (*fig.* 2, courbe F_2).

3. Polymérisations amorcées par H_2SO_4. — Les variations de [η] et R % en fonction de [M] sont données par la figure 2, courbes F_3 (R %) et F_4 ([η]). Les variations des mêmes grandeurs en fonction de la durée *t* de la polymérisation sont données par les courbes F_5 (R %) et F_6 ([η]).

4. Caractéristiques des polymères. Conclusions. — Des essais menés avec $SnCl_4$ comme amorceur, n'ont abouti qu'à la formation de très faibles quantités de polymère, R étant au maximum, égal à 10 %.

Comme avec les dérivés 6 nous obtenons les polymères dont les viscosités intrinsèques sont les plus élevées lorsque les polymérisations sont menées dans le chlorure d'éthyle.

Lorsque l'amorceur est l'acide sulfurique, la dépendance de [η] vis-à-vis de [A] est très faible. Cependant, on observe une nette diminution des valeurs de R % et [η] par rapport aux valeurs qui étaient obtenues avec les autres amorceurs.

Les zones de fluidification des poly (halogéno-5 indènes) sont comprises entre 150 et 165°C pour les poly (chloro-5 indènes) à 265 et 270°C pour les poly (fluoro-5 indènes).

De cet ensemble d'études, il ressort que les halogéno-5 indènes (tout au moins le fluoro-5 indène) se polymérisent moins bien que leurs homologues halogénés en position 6.

Ces halogéno-5 indènes sont polymérisés par un nombre moins grand d'amorceurs, puisque seuls $TiCl_3$ et BF_3 donnent réellement des polymères.

Dans l'ensemble, les viscosités des poly (fluoro-5 indènes) sont moins élevées que celles du poly (fluoro-6 indène).

Par contre, on constate de nouveau, que c'est avec le système trifluorure de bore comme amorceur, chlorure d'éthyle comme solvant, que les polymères ayant les viscosités intrinsèques les plus élevées sont obtenus.

La courbe de copolymérisation avec le styrène est une courbe classique présentant un seul minimum. Les valeurs des rapports de réactivité seront données dans une prochaine publication.

(*) Séance du 5 décembre 1973.

([1]) M. Olivier et E. Maréchal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3092.
([2]) M. Olivier et E. Maréchal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 3096.
([3]) M. Olivier et E. Maréchal, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 685.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
Institut National Supérieur de Chimie industrielle
de Rouen,
B. P. n° 08,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Effets stabilisateurs de lactames vis-à-vis de la dégradation thermique du polybutanamide* (*polyamide*-4). Note (*) de MM. **François Carrière** et **Hikaru Sekiguchi**, présentée par M. Georges Champetier.

Les lactames exercent des effets stabilisateurs vis-à-vis de la dépolymérisation du polybutanamide à fusion. Deux méthodes sont concevables à cette fin : d'une part, la stabilisation *interne* par addition du stabilisateur au mélange à polymériser et, d'autre part, la stabilisation *externe* par traitement du polymère avec un stabilisateur. La première technique compromet cependant la réaction de polymérisation et ne donne guère de résultats satisfaisants. En revanche, la deuxième présente une certaine efficacité lorsqu'elle est appliquée *in situ* au polymère et que les stabilisateurs sont des lactames supérieurs (caprolactame, caprylolactame et dodécanolactame). L'emploi de l'α-pyrrolidone donne également des résultats intéressants. Ces lactames ne réagissent apparemment que peu avec les groupements amide linéaires du polymère à la température de fusion. Il s'ensuit que l'α-pyrrolidone, régénérée par dépolymérisation, n'est pas le principal responsable de la dégradation ultérieure du polybutanamide.

La stabilité thermique de certains polyamides du type ω-aminoacide dépend du nombre n de chaînons présents dans le motif monomère. Ainsi, à la différence du polyhexanamide (polyamide 6 avec $n = 7$) et du polydodécanamide (polyamide-12 avec $n = 13$) qui ont tendance à la post-polycondensation lors du filage ou d'une transformation à l'état fondu, le polybutanamide (polyamide-4 avec $n = 5$) et le polypentanamide (polyamide 5 avec $n = 6$) se dégradent et se reconvertissent rapidement en monomère dans les mêmes conditions. La stabilisation du polybutanamide en particulier est un problème d'autant plus important que ses médiocres propriétés thermiques ([1]) constituent l'un des obstacles les plus sérieux à d'éventuelles applications techniques de ce polymère.

Il était donc intéressant d'étudier les effets de lactames supérieurs sur la stabilité thermique du polybutanamide. Cette étude peut permettre d'obtenir des renseignements relatifs au mécanisme de dégradation de ce polymère et conduire éventuellement à un procédé de stabilisation applicable aux produits industriels.

Deux méthodes de stabilisation sont concevables : d'une part une stabilisation *interne* réalisée par addition du stabilisateur au mélange de polymérisation de façon à l'incorporer dans la structure du polymère et d'autre part, une stabilisation *externe* qui correspond au traitement du polymère par un stabilisateur.

STABILISATION INTERNE. — Un brevet ([2]) décrit la polymérisation de l'α-pyrrolidone en présence d'une faible quantité d'hexaméthylènediamine et rapporte une meilleure stabilité thermique du polymère obtenu. Dans un autre brevet ([3]), cette diamine est remplacée par la caprolactone. Il est connu par ailleurs que l'α-pyrrolidone se copolymérise avec d'autres lactames comme l'ε-caprolactame [([4]), ([5])]. Nous avons donc utilisé comme stabilisateurs le caprolactame ($n = 7$), le caprylolactame ($n = 9$) et le dodécanolactame ($n = 13$) en quantités variables de 1 à 5 %. La polymérisation a été effectuée à 30°C pendant 18 h. Si le produit de réaction obtenu — copolymère de l'α-pyrrolidone et du lactame stabilisateur — présente une certaine stabilisation par rapport au polymère de référence, la méthode n'est cependant guère avantageuse car l'introduction du stabilisateur provoque une diminution importante du taux de conversion (40 à 60 % au lieu de 85 %) et du degré de polymérisation (viscosité intrinsèque inférieure à 1 au lieu de 2,5 à 4,0). Ce sont d'ailleurs des défauts plus ou moins inhérents à la méthode de stabilisation interne, quelle que soit la nature du stabilisateur. De plus, il est difficile d'affirmer que

toutes les chaînes macromoléculaires se terminent nécessairement par un motif terminal cyclique du lactame stabilisateur. Finalement la présence du lactame étranger dans le mélange réactionnel gêne la polymérisation sans assurer pour autant le polymère obtenu d'une stabilité thermique souhaitée.

STABILISATION EXTERNE. — Le polybutanamide peut être stabilisé vis-à-vis de la dégradation par traitement avec les agents de stabilisation. Ce traitement peut intervenir préalablement à la fusion (stabilisation *extra situ*) ou en même temps que la fusion (stabilisation *in situ*). Nous avons choisi cette dernière formule et étudiée les effets de l'addition de lactames sur la dégradation thermique du polybutanamide. Un brevet ([6]) préconise le filage du polybutanamide en mélange avec du lactame, la présence de ce dernier permet d'abaisser le point de fusion du polymère.

1° *Traitement à l'état fondu par différents lactames.* — Le polybutanamide a été traité à l'état fondu par différents lactames : caprolactame ($n = 7$), énantholactame ($n = 8$), caprylolactame ($n = 9$) et dodécanolactame ($n = 13$). L'humidité fixée par le polymère accélère la dégradation thermique et introduit des variations dans les résultats des essais, elle a dû être éliminée en chauffant le polymère sous azote pendant 1 h avec du trichloro-1.2.4 benzène ([7]) à l'ébullition (212°C). Le polymère ainsi séché a été fondu sous azote à 275°C en présence de la quantité convenable de lactame pendant 6 mn à compter du demi-temps de fusion, puis 1 mn sous vide. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

Stabilisation du polybutanamide par action de différents lactames

Nature du lactame	Quantité de lactame (% en poids)	Perte de poids ([a]) du polymère (%)	Viscosité réduite ([b]) du polymère restant
–	0	43	0,96
Caprolactame	3	30	1,03
	5	21	1,22
	10	27	1,00
Enantholactame	5,0	36	0,95
Caprylolactame	5,0	29	0,94
Dodécanolactame	10,0	33	0,92

([a]) L'erreur relative est estimée à ± 10 %.
([b]) Déterminée pour 1 g/100 ml de *m*-crésol à 25°C. La valeur initiale est 4,21.

2° *Traitement à l'état fondu par l'α-pyrrolidone.* — La dépolymérisation du polybutanamide régénère le monomère cyclique : l'α-pyrrolidone. Afin de savoir si la dégradation est autoaccélérée par le monomère, la dégradation thermique du polymère a été effectuée en présence de celui-ci (tableau II).

Nous constatons un certain effet stabilisateur exercé par l'α-pyrrolidone sur le polybutanamide. Il peut être expliqué par le point d'ébullition de l'α-pyrrolidone (251°C) qui limiterait la température de la masse fondue, ce qui expliquerait l'effet stabilisateur assez important que donne l'addition de 100 % de pyrrolidone.

TABLEAU II

Dégradation du polybutanamide en présence d'α-pyrrolidone

Pyrrolidone (% en poids)	Perte de poids ([a]) du polymère (%)	Viscosité réduite ([b]) du polymère restant
0	30	1,03
3	22	1,18
5	26	1,39
10	26	1,20
100	12	1,32

([a]) L'erreur relative est estimée à ± 10 %.
([b]) Déterminée pour 1 g/100 ml de *m*-crésol à 25°C. La valeur initiale est 7,86.

CONCLUSION. — Il ressort de cette étude que les lactames sont assez efficaces pour atténuer la dépolymérisation du polybutanamide. En effet, la perte de poids des échantillons diminue sensiblement par rapport à celle du produit sans additif. Par contre, leurs effets semblent peu importants vis-à-vis de la diminution de viscosité du polymère. Ils ne réagissent apparemment que peu avec les groupements amide du polybutanamide fondu, ce qui montre que l'α-pyrrolidone, régénérée par dépolymérisation, n'est pas responsable de la dégradation ultérieure du polymère.

(*) Séance du 28 janvier 1974.

(1) H. SEKIGUCHI, P. TSOURKAS et F. CARRIÈRE, Communication prévue au *Symposium international sur les macromolécules* à Madrid, Espagne, septembre 1974.
(2) W. O. NEY, Brevet américain, n° 3.026.301, 1962.
(3) H. KOBAYASHI, T. KAWAMOTO et K. KAWAKI, Brevet japonais n° 16.716, 1970.
(4) F. KOBAYASHI et K. MATSUYA, *J. Polym. Sci.*, part A, 1, 1963, p. 111.
(5) G. SCHIRAWSKI, *Makromol. Chem.*, 161, 1972, p. 69.
(6) C. E. BARNES, W. O. NEY et J. D. PARK, Brevet américain n° 3.009.893, 1961.
(7) H. SEKIGUCHI et P. RAPACOULIA, Brevet français n° 71.27.045, application du 23 juillet 1971.

Laboratoire de Chimie macromoléculaire
associé au C. N. R. S. n° 24,
E. S. P. C. I.,
10, *rue Vauquelin,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Influence du solvant sur la cristallisation des complexes du zinc* (II) *avec des anions organophosphorés.* Note (*) de Mlle **Marie-Thérèse Youinou** et M. **Jacques-Émile Guerchais**, présentée par M. Georges Champetier.

La recristallisation dans le benzène des complexes { ZnXL } avec $X^- = Cl^-$, Br^-, I^- et $L^- = \{(C_2H_5O)_2POCHCOCH_2N\,(C_2H_5)_2\}^-$ conduit à une variété cristalline contenant une certaine quantité de solvant égale à 0 20 ± 0 05 mole. Des variations (analytiques, spectroscopiques et cristallographiques) inhérentes à ce phénomène ont été décelées. Ces nouvelles phases, tricliniques, sont différentes de celles préparées ou recristallisées dans d'autres solvants (acétone, alcool, tétrachlorure de carbone).

Les résultats de la recristallisation dans le benzène des halogénocomplexes du type { ZnXL } ([1]) où X^- est un halogénure Cl^-, Br^-, I^- et L^- l'anion β-cétophosphonate $\{ (C_2H_5O)_2POCHCOCH_2N\,(C_2H_5)_2 \}^-$ sont rapportés dans cette Note. Les échantillons obtenus après dissolution de la poudre cristalline dans un minimum de benzène et évaporation lente de ce solvant ont été analysés par différentes méthodes physiques : résonance magnétique nucléaire du proton, dosages analytiques, spectroscopie dans l'infrarouge et diffraction des rayons X.

L'étude par résonance magnétique nucléaire du proton révèle pour les trois complexes (en solution dans l'acétone deutériée) la présence du signal caractéristique du benzène à $7{,}23.10^{-6}$ ([2]) dont l'intégration permet de proposer un rapport C_6H_6/L^- égal à environ 0,2. Cette valeur, bien qu'approximative, est confirmée par les résultats de la microanalyse. A titre comparatif, nous y ajoutons ceux déjà rapportés pour { ZnIL } ([1]). Les dosages donnés sous forme de pourcentages sont les suivants (entre parenthèses sont indiquées les valeurs théoriques pour $n = 0{,}2$) :

{ ZnClL }, $n\,C_6H_6$: C 38,4 (38,49); H 6,4 (6,41); N 3,8 (3,68); P 8,2 (8,13).

{ ZnBrL }, $n\,C_6H_6$: C 34,7 (34,47); H 5,7 (5,74); N 3,3 (3,29); P 7,3 (7,28).

{ ZnIL }, $n\,C_6H_6$: C 30,8 (31,04); H 5,2 (5,17); N 3,0 (2,97); P 6,8 (6,55); Zn^{II} 13,8 (13,84); I^- 26,3 (26,88).

{ ZnIL } : C 29,1 (28,94); H 5,1 (5,08); N 3,0 (3,07); P 6,8 (6,78); Zn^{II} 14,3 (14,32); I^- 27,5 (27,80).

La précision accordée pour la détermination de la quantité de benzène serait d'environ 25 % ($n = 0{,}20 \pm 0{,}05$) si l'on tient compte du crédit que l'on peut porter aux méthodes choisies. L'allure des spectres, dans le domaine 0 à 4.10^{-6}, ne subit aucune variation notable par rapport à ceux déjà analysés en l'absence de benzène ([3]) : dans la région des protons méthylènes $N\,(\underline{CH_2}-CH_3)_2$ il n'existe aucune simplification des pics susceptible de préciser le phénomène d'échange au niveau des radicaux éthyle fixés sur l'azote.

La présence de benzène est confirmée par l'analyse comparative des spectres infrarouges de ces complexes avec ceux précédemment étudiés [([1]), ([3])] en suspension dans le nujol dans le domaine 1 800-200 cm^{-1}. Une absorption supplémentaire pointée à 678 cm^{-1} (absente dans { ZnClL } et { ZnBrL } et se superposant à un pic faible dans { ZnIL }) est attribuée à la vibration de déformation hors du plan δ (CH) de C_6H_6 de symétrie D_{6h} ([4]). Les autres bandes caractéristiques du benzène sont masquées.

Quant à l'effet du cristal attendu au niveau de la bande de vibration ν (P → O) [3], il n'est pas très net. Cependant par remplacement du chlore par l'iode, un abaissement (de 1 174 à 1 170 cm^{-1}) pour un des pics du doublet est perceptible avec amorce d'un épaulement à 1 162 cm^{-1}.

Dans la région 600-200 cm^{-1} caractéristique des liaisons métal-coordinat, aucune variation d'allure du spectre n'est notée. La position des absorptions ν (Zn–X) reste inchangée ce qui permet d'envisager à nouveau comme étant la plus probable l'hypothèse d'une tétracoordinence du zinc.

Des perturbations plus profondes se manifestent du point de vue cristallographique. L'étude des monocristaux obtenus révèle l'analogie frappante des trois complexes isolés qui s'avèrent être isotypes dans une symétrie triclinique. La présence du solvant C_6H_6 a pour effet de détruire la symétrie orthorhombique décelée pour { ZnClL } et { ZnBrL } [préparé dans l'alcool ou l'acétone ou recristallisé dans la tétrachlorure de carbone [1]] et de déformer également la maille triclinique de { ZnIL } dont l'étude sur monocristal (obtenu par recristallisation dans CCl_4 ou mieux dans un mélange alcool-acétone) n'avait pas été faite jusqu'à présent. Le tableau rassemble les différentes caractéristiques cristallographiques que nous avons déterminées. Une telle variation dans le type de la maille ou dans la grandeur des paramètres n'est pas surprenante [5] et ce, bien que dans certains cas l'addition de solvant de recristallisation se fasse sans déformation cristallographique mais il est alors possible de chasser facilement ce produit d'addition [6].

TABLEAU

Données radiocristallographiques sur les complexes { ZnXL }, *n* C_6H_6 *de symétrie triclinique*

	$X^- = Cl^-$, $n = 0,2$	$X^- = Br^-$, $n = 0,2$	$X^- = I^-$, $n = 0,2$	$X^- = I^-$, $n = 0$
a (Å)	8,13 ± 0,03	8,21 ± 0,03	8,44 ± 0,03	8,36 ± 0,03
b (Å)	11,43 ± 0,05	11,56 ± 0,07	11,64 ± 0,09	11,64 ± 0,07
c (Å)	26,60 ± 0,15	26,70 ± 0,15	26,70 ± 0,20	24,50 ± 0,15
α	126°50′ ± 10′	126°50′ ± 10′	127°00′ ± 20′	128°40′ ± 10′
β	100°40′ ± 30′	100°40′ ± 30′	98°45′ ± 35′	92°25′ ± 25
γ	102°30′ ± 30′	102°30′ ± 30′	103°55′ ± 35′	101°30′ ± 30′
V ($Å^3$)	1 770 ± 25	1 820 ± 25	1 880 ± 30	1 780 ± 20
d_{exp} (*)	1,46 ± 0,03	1,58 ± 0,03	1,67 ± 0,03	1,68 ± 0,03
Z	4	4	4	4
d_{th}	1,43 ± 0,03	1,55 ± 0,03	1,67 ± 0,04	1,70 ± 0,02
Groupe	$P_{\bar{1}}$ ou P_1	$P_{\bar{1}}$ ou P_1	$P_{\bar{1}}$ ou P_1	$P_{\bar{1}}$ ou P_1

(*) Mesure effectuée par flottation d'un monocristal dans un mélange cyclohexane-bromoforme.

Il est difficile de préciser la façon dont la benzène intervient. Les solvants de recristallisation les plus fréquemment utilisés sont l'acétone, l'alcool ou l'eau qui peuvent être bloqués dans l'édifice cristallin par de faibles liaisons hydrogène. Mais dans le cas présent, s'agit-il d'une interaction soit physique, soit moléculaire ou de composés de type clathrate pour lesquels l'introduction de molécules étrangères comme le benzène s'explique [7] par des structures dites à nid d'abeilles ou possédant des cavités ou des tunnels?

C'est le cas du complexe Cd $(NH_3)_3$ Ni $(CN)_4$, 2 C_6D_6 considéré comme clathrate [8]. Pour les complexes étudiés, la réponse ne peut être apportée en l'absence de détermination de structure par diffraction X et ce d'autant plus que cet apport de benzène n'a été décelé qu'avec ce coordinat L^-; quand L^- contient les radicaux $-N(CH_3)_2$, $-N(CH_2)_4O$, $-N(CH_2)_5$, aucun phénomène analogue n'est observé.

(*) Séance du 28 janvier 1974.

(1) M. T. Youinou et J. E. Guerchais, *J. Mol. Structure*, 18, 1973, p. 93.
(2) R. M. Silverstein et G. C. Bassler, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1963, p. 85.
(3) M. T. Youinou, J. E. Guerchais et G. Sturtz, *J. Mol. Structure*, 19, 1973, p. 109.
(4) G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*, 11e éd., D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, 1964, p. 362.
(5) Y. P. Mascarenhas, R. H. de Almeida Santos, G. R. Leite et O. A. Serra, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 1973, p. 2595.
(6) J. Sala-Pala et J. E. Guerchais (à paraître).
(7) F. A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3e éd., Interscience Publishers, London, 1972, p. 162.
(8) T. Miyamoto, *Inorg. Chim. Acta*, 3, 1969, p. 511.

Laboratoire de Chimie minérale,
Université de Bretagne occidentale,
6, avenue Le Gorgeu,
29283 Brest-Cedex.

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline et moléculaire du complexe tétracyanoquinodiméthane-triéthylammonium*, $(TCNQ)_2^-$, $(TEA)^+$. Note (*) de MM. **Joël Jaud, Daniel Chasseau, Jacques Gaultier** et **Christian Hauw**, présentée par M. Jean Wyart.

La maille triclinique, avec le groupe P $\bar{1}$, contient 2 $(TCNQ)_2^-$ $(TEA)^+$. Position des atomes à partir de la diffraction des rayons X.

Le tétracyanoquinodiméthane et le triéthylammonium forment une association saline dont la composition formelle est un anion radical $(TCNQ)^-$, une molécule TCNQ et un cation TEA. Les cristaux obtenus à partir d'une solution dans l'acétonitrile, sont doués de propriétés semi-conductrices intéressantes; la résistivité électrique est une propriété

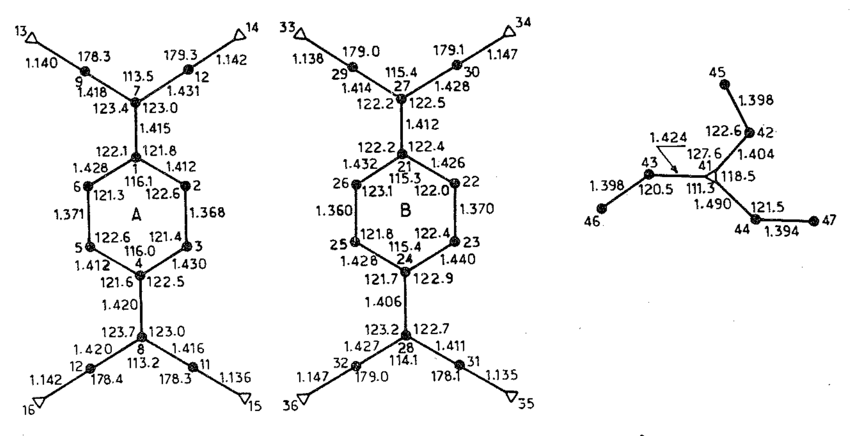


Fig. 1. — Distances et angles interatomiques ($\sigma \simeq 0{,}005$ Å et $0{,}04°$).

très anisotrope; mesurée entre les faces (001), (010) et (100) elle prend les valeurs suivantes [1] :

$$\rho_{(001)} = 0{,}3\ \Omega.\text{cm}, \qquad \rho_{(010)} = 35\ \Omega.\text{cm}, \qquad \rho_{(100)} = 720\ \Omega.\text{cm}$$

(la résistivité moyenne d'un échantillon pulvérulent est 6,6 Ω.cm).

L'analyse cristallographique ci-après a pour objet de préciser les conformations des trois groupes atomiques et leur organisation en regard de la morphologie du cristal; elle remet partiellement en cause certains résultats publiés antérieurement [2].

Les intensités des taches de diffraction ont été mesurées sur diffractomètre Siemens, et la structure résolue par méthode de Patterson. Les données cristallographiques sont :

$$a = 14{,}326 \pm 0{,}005\ \text{Å}, \qquad \alpha = 69{,}55 \pm 0{,}05°, \qquad \text{Système triclinique,}$$
$$b = 7{,}883 \pm 0{,}003, \qquad \beta = 82{,}60 \pm 0{,}05, \qquad \text{Groupe P}\,\bar{1},\ Z = 2,$$
$$c = 13{,}679 \pm 0{,}005, \qquad \gamma = 74{,}30 \pm 0{,}05, \qquad d_c = 1{,}217.$$

Les groupes anioniques s'empilent irrégulièrement en colonnes : en effet si les plans A et B sont parallèles, en revanche les distances interplanaires sont nettement différentes

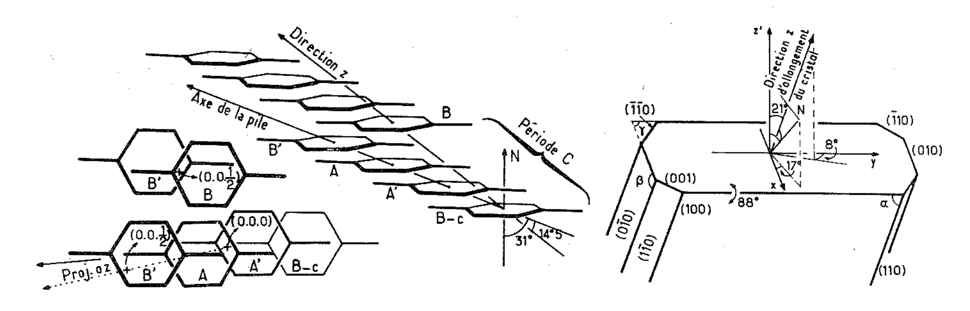


Fig. 2. — TCNQ : mode de recouvrement, arrangement dans le cristal.

(3,32 Å entre A et A′, 3,34 Å entre B et B′, 3,22 Å entre A et B′). Le vecteur directeur N est situé dans le plan bissecteur de l'axe z et de la normale z' à la face du cristal, il fait avec ces directions des angles de 16,5°. Chaque colonne peut être décomposée en tétrades; la direction moyenne de la colonne s'écarte faiblement du plan (N, z) et est inclinée de 31° sur le vecteur N.

TABLEAU

Coordonnées atomiques (R = 0,065)

	x	*y*	*z*		*x*	*y*	*z*
C (1)......	0,0641	—0,0830	0,1152	C (25).....	0,0958	0,0526	0,5936
C (2)......	—0,0266	—0,1272	0,1464	C (26).....	0,1780	—0,0740	0,5805
C (3)......	—0,1089	0,0020	0,1585	C (27).....	0,2659	—0,3925	0,5794
C (4)......	—0,1071	0,1907	0,1417	C (28).....	—0,0795	0,1340	0,6396
C (5)......	—0,0163	0,2348	0,1102	C (29).....	0,3550	—0,3413	0,5466
C (6)......	0,0657	0,1059	0,0968	C (30).....	0,2683	—0,5818	0,5933
C (7)......	0,1482	—0,2179	0,1019	C (31).....	—0,1701	0,0889	0,6701
C (8)......	—0,1912	0,3269	0,1549	C (32).....	—0,0822	0,3246	0,6223
C (9)......	0,2407	—0,1792	0,0715	N (33).....	0,4262	—0,2979	0,5207
C (10).....	0,1480	—0,4073	0,1184	N (34).....	0,2715	—0,7346	0,6049
C (11).....	—0,2837	0,2882	0,1846	N (35).....	—0,2441	0,0577	0,6940
C (12).....	—0,1914	0,5143	0,1402	N (36).....	—0,0859	0,4784	0,6085
N (13).....	0,3158	—0,1521	0,0466	N (41).....	0,4367	0,0852	0,2374
N (14).....	0,1476	—0,5580	0,1304	C (42).....	0,3890	0,1823	0,1431
N (15).....	—0,3587	0,2615	0,2085	C (43).....	0,4339	0,1485	0,3236
N (16).....	—0,1934	0,6654	0,1300	C (44).....	0,5222	—0,0738	0,2405
C (21).....	0,1804	—0,2647	0,5966	C (45).....	0,4278	0,3070	0,0583
C (22).....	0,0900	—0,3147	0,6282	C (46).....	0,3581	0,2943	0,3369
C (23).....	0,0070	—0,1884	0,6422	C (47).....	0,5126	—0,2382	0,2304
C (24).....	0,0051	0,0031	0,6255				

L'anion radical et la molécule TCNQ ne peuvent pas être distingués par leurs conformations. Toutefois la plus faible distance 3,22 Å observée entre les plans A et B, l'existence d'une liaison NH...N et d'une conjugaison légèrement plus accusée pourraient

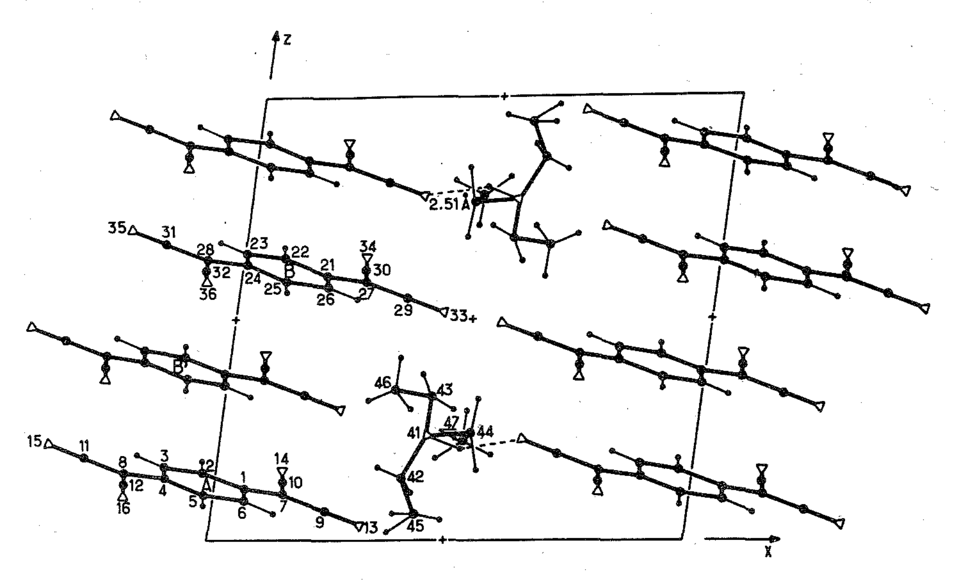


Fig. 3. — Projection de la structure parallèlement à *b*.

indiquer une localisation préférentielle de la charge sur le groupe A. Les atomes du cation situé entre les colonnes TCNQ manifestent une agitation thermique exceptionnellement élevée ($B \simeq 12$ Å^2); l'analyse thermique différentielle des cristaux montre une anomalie exothermique à 200°C correspondant à la dissociation du complexe; le produit, après départ de triéthylamine n'a plus qu'une conductivité électrique très faible ($\rho_{poudre} > 10^{13}\ \Omega.\text{cm}$).

(*) Séance du 28 janvier 1974.

(1) J. Néel et P. Dupuis, *Séminaires Chim. état sol.* (Éd. J. P. Suchet), Masson et Cie, Paris, 1972, p. 91-125.

(2) H. Kobayashi, Y. Ohashi, F. Marumo et Y. Saito, *Acta Cryst.*, B, 26, 1970, p. 459-467.

Laboratoire de Cristallographie
et de Physique cristalline,
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système niobium-cobalt-silicium à* 1 200°C. Note (*) de MM. **Jean Steinmetz**, **Jean-Marie Albrecht** et **Bernard Malaman**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des alliages Nb-Co-Si à 1 200°C a montré l'existence d'un nouveau siliciure ternaire, dont la composition correspond à la formule brute $Nb_{14}Co_{50}Si_{36}$, et qui est en équilibre avec les phases CoSi, Co_2Si et E. Ce siliciure a été obtenu sous forme de monocristaux par transport chimique. Il cristallise dans le système hexagonal :

$$a = 17{,}18\ \text{Å}, \qquad c = 7{,}92\ \text{Å};$$

cinq groupes d'espace sont possibles : $P\,6\,2\,2$, $P\,6\,m\,m$, $P\,\bar{6}\,2\,m$, $P\,\bar{6}\,m\,2$ et $P\,6/m\,m\,m$.

Au cours de recherches sur la protection du niobium contre l'oxydation à chaud, nous avons eu à préciser la composition et les mécanismes de formation de revêtements de siliciures alliés au cobalt, avec des teneurs en silicium supérieures à 20 at. % ([1]). Ces revêtements étant réalisés par cémentation à 1 200°C, nous ne pouvions utiliser, sans une vérification préalable, les données de E. I. Gladyshevsky et coll. ([2]) sur la constitution du système ternaire à 800°C.

L'étude a été effectuée sur deux sortes d'alliages :

— des alliages formés par réaction des poudres élémentaires en présence d'iode ou de tétrachlorure de silicium, qui ont été trempés après un traitement d'homogénéisation de 120 h, puis contrôlés par diffraction X;

— des alliages massifs, préparés par fusion des précédents et recuits à 1 200°C, qui ont été caractérisés par diffraction X, examen micrographique et analyse à la microsonde électronique.

D'autre part, plusieurs siliciures ternaires ont été obtenus sous forme de monocristaux, par réaction chimique de transport avec l'iode ou le tétrachlorure de silicium.

L'existence et les propriétés cristallographiques des phases E et G [([3]), ([4])] ont été ainsi confirmées. Il existe toute une famille de phases E qui sont représentées par la formule générale TT′ B; comme Gladyshevsky, nous avons tout de même constaté que celle du ternaire Nb-Co-Si est plus riche en cobalt qu'en niobium, avec une composition voisine de $Nb_{0,85}Co_{1,15}Si$.

Le siliciure qui avait été désigné initialement par Φ appartient à la famille des phases V ([4]); il a pour formule $Nb_4Co_4Si_7$ et non pas $Nb_3Co_2Si_5$.

Enfin, nous avons isolé un nouveau siliciure ternaire dont la composition, déterminée par analyse à la microsonde électronique, correspond à la formule brute $Nb_{14}Co_{50}Si_{36}$. Il est en équilibre avec Co_2Si, CoSi et E et non pas avec T comme la phase ψ signalée par Gladyshevsky mais que nous n'avons pas retrouvée.

Cette modification apparaît sur la figure qui représente la partie étudiée du diagramme de phases à 1 200°C; les mêmes équilibres ont d'ailleurs été observés à 800°C.

Le nouveau siliciure a été obtenu sous forme de monocristaux dans les conditions suivantes de transport chimique en système fermé :

— composition de l'alliage traité : $Nb_{20}Co_{45}Si_{25}$;

TABLEAU

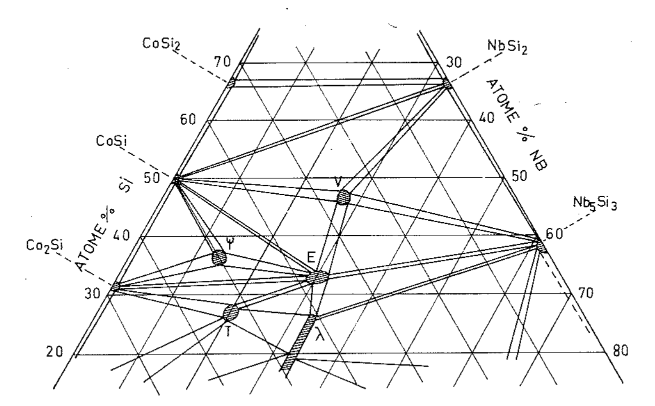
Distances réticulaires calculées et observées

$h\ k\ l$	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
1 0 0.......	14,8803	–	
1 1 0.......	8,5912	–	
0 0 1.......	7,9187	–	
2 0 0.......	7,4402	–	
1 0 1.......	6,9905	–	
1 1 1.......	5,8226	–	
2 1 0.......	5,6242	–	
2 0 1.......	5,4223	–	
3 0 0.......	4,9601	–	
2 1 1.......	4,5854	4,585	ff
2 2 0.......	4,2956	4,293	ff
3 0 1.......	4,2036	–	
3 1 0.......	4,1271	–	
0 0 2.......	3,9594	–	
1 0 2.......	3,8262	3,827	f
2 2 1.......	3,7758	–	
4 0 0.......	3,7201	3,721	f
3 1 1.......	3,6598	3,660	f
1 1 2.......	3,5959	–	
2 0 2.......	3,4952	–	
3 2 0.......	3,4138	–	
4 0 1.......	3,3670	–	
4 1 0.......	3,2472	3,249	ff
2 1 2.......	3,2376	–	
3 2 1.......	3,1349	3,135	f
3 0 2.......	3,0944	3,092	f
4 1 1.......	3,0044	–	
5 0 0.......	2,9761	–	
2 2 2.......	2,9113	2,912	f
3 3 0.......	2,8637	–	
3 1 2.......	2,8571	–	
4 2 0.......	2,8121	–	
5 0 1.......	2,7858	2,783	ff
4 0 2.......	2,7111	–	
3 3 1.......	2,6930	–	
5 1 0.......	2,6726	–	
4 2 1.......	2,6500	–	
0 0 3.......	2,6396	–	
1 0 3.......	2,5990	–	
3 2 2.......	2,5855	–	
5 1 1.......	2,5323	2,532	ff
1 1 3.......	2,5232	–	
4 1 2.......	2,5108	2,511	f
2 0 3.......	2,4877	2,488	m
6 0 0.......	2,4801	–	
4 3 0.......	2,4463	2,447	f
2 1 3.......	2,3895	–	
5 2 0.......	2,3828	2,384	f
5 0 2.......	2,3790	–	
6 0 1.......	2,3667	–	
4 3 1.......	2,3373	–	
3 0 3.......	2,3302	2,331	f
3 3 2.......	2,3204	2,321	f
4 2 2.......	2,2927	2,294	f
5 2 1.......	2,2817	2,281	ff
6 1 0.......	2,2692	2,271	f
2 2 3.......	2,2489	–	
3 1 3.......	2,2237	–	
5 1 2.......	2,2152	2,215	f
6 1 1.......	2,1814	2,182	f
4 0 3.......	2,1527	2,152	FF
4 4 0.......	2,1478	2,147	F
7 0 0.......	2,1258	2,126	f
6 0 2.......	2,1018	–	
3 2 3.......	2,0882	–	
4 3 2.......	2,0811	2,081	FF
4 4 1.......	2,0729	–	
6 2 0.......	2,0635	–	
7 0 1.......	2,0531	2,054	F
4 1 3.......	2,0482	–	
5 2 2.......	2,0416	2,041	F
6 2 1.......	1,9968	1,989	mF
0 0 4.......	1,9797	1,982	MF
5 0 3.......	1,9748	1,976	m
7 1 0.......	1,9709	–	
6 1 2.......	1,9688	–	
1 0 4.......	1,9624	–	
3 3 3.......	1,9409	–	
1 1 4.......	1,9291	1,931	f
4 2 3.......	1,9246	1,924	f
2 0 4.......	1,9131	–	
7 1 1.......	1,9126	1,912	f
5 4 0.......	1,9052	1,905	m
4 4 2.......	1,8879	1,889	mF
5 1 3.......	1,8780	1,878	f
6 3 0.......	1,8747	1,874	f
7 0 2.......	1,8729	–	
2 1 4.......	1,8674	–	
8 0 0.......	1,8600	1,859	f
5 4 1.......	1,8524	–	
3 0 4.......	1,8386	–	
6 2 2.......	1,8299	–	
6 3 1.......	1,8243	–	
7 2 0.......	1,8179	1,816	f
8 0 1.......	1,8108	–	
6 0 3.......	1,8074	–	
2 2 4.......	1,7979	–	
4 3 3.......	1,7942	–	
3 1 4.......	1,7849	–	
7 2 1.......	1,7718	–	
5 2 3.......	1,7687	1,769	ff
7 1 2.......	1,7644	–	
4 0 4.......	1,7476	1,749	ff
8 1 0.......	1,7416	1,743	ff
6 1 3.......	1,7208	–	
5 5 0.......	1,7182	1,718	f
5 4 2.......	1,7168	–	
3 2 4.......	1,7126	–	
6 4 0.......	1,7069	–	
8 1 1.......	1,7010	–	

— températures : 950°C dans la zone d'évaporation et 1 040°C dans la zone de dépôt;

— agent activant : I_2 à une concentration de 1,25 mg/cm^3.

La détermination des paramètres et du groupe d'espace a été réalisée à l'aide d'une chambre de précession avec la radiation K_α du molybdène. Le siliciure cristallise dans



Ébauche du diagramme ternaire Nb-Co-Si à 1 200°C.

le système hexagonal. L'enregistrement des strates (h 0 l) et (0 k l) a permis de déterminer la valeur des paramètres :

$$a = b = 17{,}19 \pm 0{,}02\ \text{Å}, \qquad c = 7{,}91 \pm 0{,}02\ \text{Å}.$$

Ceux-ci ont été affinés par une méthode de moindres carrés, en utilisant les distances réticulaires mesurées sur un cliché de poudre. Les valeurs ainsi obtenues sont :

$$a = 17{,}182\ \text{Å}, \qquad c = 7{,}918\ \text{Å}.$$

D'après l'étude des strates du réseau réciproque, cinq groupes d'espace sont possibles : $P\,6\,2\,2$, $P\,6\,m\,m$, $P\,\bar{6}\,2\,m$, $P\,\bar{6}\,m\,2$ et $P\,6/m\,m\,m$.

Le tableau donne les distances réticulaires observées et calculées et leurs intensités relatives, estimées par observation visuelle.

Les études cristallographiques ont été réalisées au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de l'Université de Nancy I (E. R. A. n° 162, Professeur J. Protas).

(*) Séance du 14 janvier 1974.

(1) J. M. Albrecht, *Thèse*, Nancy, 1973.

(2) R. V. Skolozdra, Yu B. Kuz'ma et E. I. Gladyshevsky, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R., Neorg. Mat.*, 3, 1967, p. 2016.

(3) F. X. Spiegel, D. Bardos et P. A. Beck, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 227, 1963, p. 575.

(4) W. Jeitschko, A. G. Jordan et P. A. Beck, *Trans. Met. Soc., A. I. M. E.*, 245, 1969, p. 335.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale B,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'apport de la spectrométrie infrarouge à l'étude des apatites.* Note (*) de MM. **Jean-Christian Trombe** et **Gérard Montel,** présentée par M. Georges Chaudron.

La spectrométrie infrarouge constitue une méthode puissante d'étude des apatites : en effet, elle fournit souvent sur ces composés, difficiles à obtenir sous forme de monocristaux, des données structurales qui ne peuvent pas être atteintes par d'autres techniques.

On décrit trois exemples concernant la stoechiométrie de l'hydroxyapatite phosphostrontique, la localisation des cations Ca^{++} et Sr^{++} sur les deux sites cationiques du réseau, et l'abaissement de la symétrie de la maille des apatites dont les tunnels renferment essentiellement des ions bivalents associés à des lacunes.

La spectrométrie infrarouge des solides s'est considérablement développée au cours de ces dernières dizaines d'années : ce développement est dû en particulier à Lecomte et coll., qui ont été les premiers à utiliser de façon systématique les spectres obtenus à partir d'échantillons pulvérulents ([1]).

Dans le domaine des apatites, composés souvent complexes dérivés de l'hydroxy-apatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude par spectrométrie infrarouge des bandes de vibration des ions orthophosphate ou carbonate : ils ont permis d'obtenir des renseignements sur la symétrie de ces ions en bon accord avec ceux que fournit la diffraction des rayons X [([2]), à ([9])].

Dans la présente Note, nous nous proposons de montrer, à l'aide de quelques exemples, que la spectrométrie infrarouge peut apporter une contribution importante à l'étude structurale des apatites, notamment lorsque les données de la diffraction des rayons X sont soit imprécises, soit difficilement exploitables, soit inexistantes.

Le premier exemple concerne la stœchiométrie de l'hydroxyapatite phosphostrontique : celle-ci ne peut, en effet, être établie de façon certaine ni par analyse chimique, ni par diffraction des rayons X. Les dosages du strontium et des ions hydroxyle sont peu précis d'une part, et d'autre part les variations de paramètres cristallographiques engendrées par la non-stœchiométrie sont très faibles (tableau I) ([10]).

TABLEAU I

	Paramètres cristallographiques	
	a (Å)	c (Å)
Hydroxyapatite non stœchiométrique	$9{,}76_0$	$7{,}28_3$
Hydroxyapatite stœchiométrique	$9{,}76_0$	$7{,}27_9$

Au contraire la spectrométrie infrarouge apporte une réponse rapide à ce problème : on note, en effet, une variation notable de l'intensité de la bande de libration des ions hydroxyle, lorsqu'on passe de l'hydroxyapatite non stœchiométrique (*fig.* 1, spectre 1) à l'hydroxyapatite stœchiométrique (*fig.* 1, spectre 2). La variation de stœchiométrie, ainsi mise en évidence, peut d'ailleurs être confirmée par voie chimique ([10]).

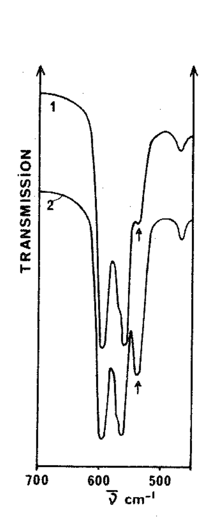


Fig. 1

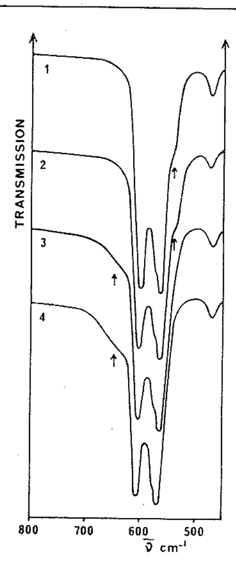


Fig. 2

Fig. 1. — Spectres d'absorption infrarouge entre 450 et 700 cm^{-1} :
(1) d'une hydroxyapatite phosphostrontique non stœchiométrique;
(2) de l'hydroxyapatite phosphostrontique stœchiométrique.
La bande de libration des ions hydroxyle est indiquée par une flèche.

Fig. 2. — Spectres d'absorption infrarouge entre 450 et 800 cm^{-1} de phospho-apatites oxygénées :
(1) strontique;
(2) et (3) calcostrontiques (spectre 2 : Sr/Ca = 6/4; spectre 3 : Sr/Ca = 2,5/7,5).
(4) calcique.
La bande de libration des ions hydroxyle est indiquée par une flèche.

L'étude de la position de la bande de libration des ions hydroxyle peut également apporter des renseignements sur l'entourage de ces ions, qui sera considéré dans le deuxième exemple. On sait, en effet, que le réseau apatitique présente deux sites cationiques : les sites I, au nombre de quatre par maille, et les sites II au nombre de six par maille. Nous avons, par ailleurs, établi que la nature des cations localisés en bordure des tunnels (site II), au voisinage des ions hydroxyle excerce une influence importante sur la position de la bande de libration de ces derniers ions ([11]). Ainsi la bande de libration des ions hydroxyle contenus dans les tunnels des apatites oxygénées strontiques se trouve-t-elle vers 540 cm^{-1} (sous forme d'épaulement) (*fig.* 2, spectre 1) ([12]), alors qu'elle intervient vers 655 cm^{-1} (sous forme d'épaulement large) dans le cas des composés calciques (*fig.* 2, spectre 4) ([13]). Lorsqu'on considère le cas des apatites oxygénées calco-strontiques, on constate que la bande de libration des ions hydroxyle ne se déplace pas de façon régulière, au cours de la substitution des cations Sr^{++} par des cations Ca^{++}. Cette bande reste localisée vers 540 cm^{-1} tant que la teneur en strontium des solutions solides est suffisante pour assurer l'occupation de tous les sites II (*fig.* 2, spectre 2). Au-delà de cette limite la bande vers 655 cm^{-1} apparaît (*fig.* 2, spectre 3). La spectrométrie infrarouge permet donc d'établir une localisation préférentielle des cations strontium sur les sites II du réseau ([13]).

Nous montrerons enfin, sur le troisième exemple, que la spectrométrie infrarouge peut également contribuer à la détermination de la symétrie de la maille cristalline, symétrie qui peut être différente de celle de l'ensemble du réseau révélée par diffraction des rayons X [(11), (14)].

L'oxyapatite faiblement hydroxylée (dont les tunnels contiennent essentiellement des ions O^{2-} et des lacunes) et la fluorapatite (dont les tunnels contiennent seulement des ions fluorure) sont isomorphes : elles cristallisent dans le système hexagonal (groupe spatial $P\,6_3/m$). Ces apatites présentent cependant des spectres infrarouges notablement différents (*fig.* 3).

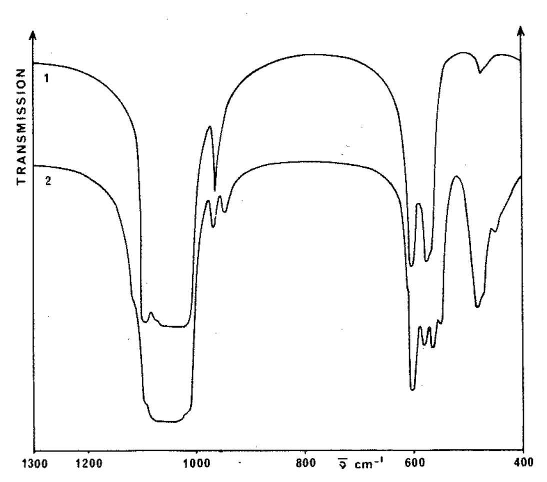
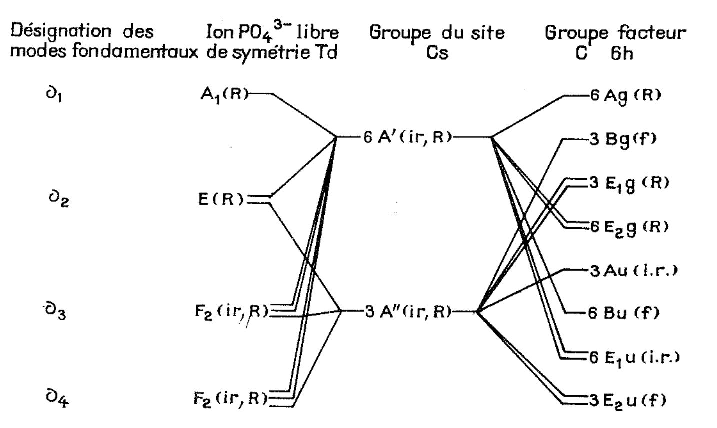


Fig. 3. — Spectres d'absorption infrarouge entre 400 et 1 300 cm^{-1} :
(1) de la fluorapatite phosphocalcique;
(2) de l'oxyapatite phosphocalcique légèrement hydroxylée.

TABLEAU II

Dénombrement des vibrations des ions phosphate



R : actif en Raman ; ir : actif en infrarouge ; f : interdit.

En se référant à la symétrie spatiale P $6_3/m$, il est possible d'interpréter le spectre de la fluorapatite (*fig.* 3, spectre 1), mais il n'est pas possible de rendre compte de celui de l'oxyapatite faiblement hydroxylée (*fig.* 3, spectre 2) : ce dernier présente, en effet, un nombre de bandes phosphate supérieur au nombre maximal théoriquement prévisible (tableau II) (par exemple, deux bandes au lieu d'une entre 940 et 960 cm^{-1}).

Cette observation, que nous avons effectuée toutes les fois que les tunnels des apatites contiennent des ions bivalents associés à des lacunes ([14]), nous a conduits à considérer qu'il se produit dans le cas de ces apatites un abaissement de la symétrie de la maille, non décelable par la diffraction des rayons X par suite d'un désordre statistique des ions bivalents et des lacunes le long des tunnels.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

([1]) J. Lecomte, *Comptes rendus du* 10ᵉ *Congrès européen de Spectroscopie moléculaire* (Liège, 29 septembre-4 octobre 1969), p. 11-32.

([2]) L. C. Kravitz, J. D. Kingsley et E. L. Elkin, *J. Chem. Phys.*, 49, (10), 1968, p. 4600.

([3]) C. B. Baddiel et E. E. Berry, *Spectrochim. Acta*, 22, 1966, p. 1407.

([4]) J. M. Stutman, J. D. Termine et A. S. Posner, *Trans. New-York Acad. Sci.*, 27 (6), 1965, p. 669.

([5]) B. O. Fowler, E. C. Moreno et W. E. Brown, *Arch. Oral. Biol.*, 11, 1966, p. 477.

([6]) W. E. Klee et G. Engel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 1837.

([7]) K. C. Blakeslee et R. A. Condrate Sr, *J. Amer. Cer. Soc.*, 54 (11), 1971, p. 559.

([8]) G. Bonel et G. Montel, *Comptes rendus* 258, 1964, et 263, série C, 1966. p. 1010.

([9]) J. C. Trombe, G. Bonel et G. Montel, *Comptes rendus du Colloque international sur les Phosphates minéraux solides* (Toulouse, 16-20 mai 1967), p. 1708.

([10]) M. Nadal, J. C. Trombe et G. Montel, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1236.

([11]) J. C. Trombe, *Thèse*, Toulouse, 1972, et *Ann. Chim* (à paraître).

([12]) M. Montrejaud, *Doctorat de Spécialité*, Toulouse, 1973.

([13]) C. Rey, *Doctorat de Spécialité*, Toulouse, 1972.

([14]) J. C. Trombe et G. Montel, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1271.

École Nationale Supérieure de Chimie,
Laboratoire de Physicochimie des Solides
et des Hautes températures,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 263,
38, *rue des* 36-*Ponts,*
31078 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise au point d'une cellule pour l'étude de la diffraction des rayons* X, *à basse température* (−180°C) *et sous la pression atmosphérique*. Note (*) de MM. **Claude Dubois**, **Robert Cabala** et **Claude Devin**, présentée par M. Georges Champetier.

Une cellule basse température a été mise au point. Elle permet d'obtenir le spectre de diffraction des rayons X de substances cristallisant à basses températures. Elle a été testée avec le dioxyde de soufre, dont le spectre de rayons X est connu. Elle a été utilisée pour l'obtention de celui du chlorure de nitrosyle.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — La cellule (*fig.*), que nous présentons trouve son origine dans celle réalisée par D. Rondot, J. Mignot, R. Cabala et R. Potier [(1), (2)], et principalement dans celle mise au point par N. Gérard et R. Pernolet (3). Elle est adaptée sur un goniomètre horizontal.

Le corps de la cellule 1 est constitué par un cylindre en « Monel 400 », selon l'axe duquel a été creusée une cavité hémicylindrique formant la chambre intérieure 2. Les faisceaux, incident et diffracté, pénètrent et sortent de la chambre par une ouverture 3 large de 12 mm, pratiquée perpendiculairement à l'axe de la cellule, à hauteur du porte-échantillon 4, rendu visible sous un angle de 180°. Cette ouverture est fermée par une feuille de « Mylar » 5, collée à l'araldite sur le corps de la cellule.

Le porte-échantillon 4, également en « Monel 400 », est introduit, avant la pose de la feuille de « Mylar », dans un orifice traversant le corps de la cellule, face à l'ouverture de la chambre. Un joint en « Téflon » 6 assure l'étanchéité.

Un étrier 7 est adapté sur le corps de la cellule. Il possède une ouverture de même largeur que celle-ci, fermée par une feuille de « Mylar » 8, constituant ainsi une double fenêtre. Une tubulure adaptée sur l'étrier permet le passage, entre les deux fenêtres, d'un courant gazeux légèrement chauffé. Ceci évite le givrage lorsqu'on opère à basse température pendant plusieurs heures.

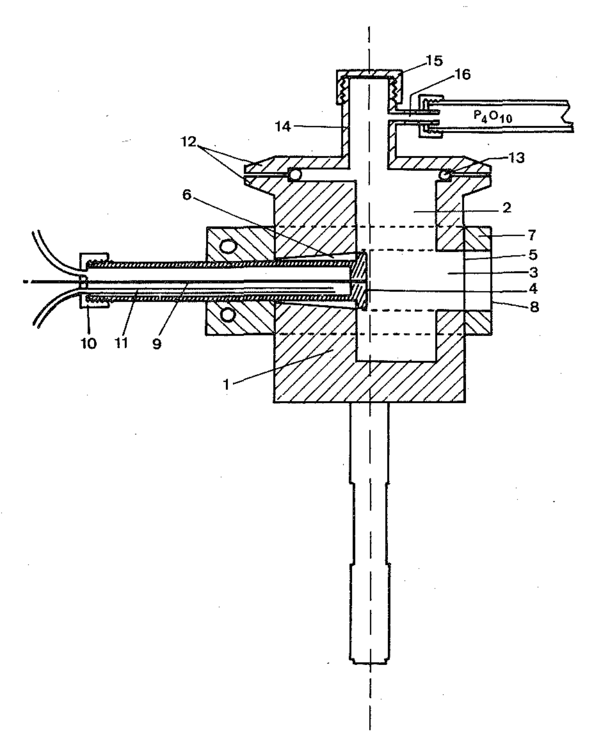
Le porte-échantillon 4 peut recevoir un thermocouple coaxial chromel-alumel 9 donnant la température de l'échantillon. Un bouchon 10, vissé à l'arrière du porte-échantillon, porte une tubulure 11 appropriée permettant l'injection d'azote plus ou moins froid ou à la limite d'azote liquide. Ce système permet d'obtenir des températures au niveau de l'échantillon, allant de l'ambiante à −180°C, avec une précision de ± 5° au voisinage de la température désirée. L'alimentation en fluide réfrigérant, est obtenue grâce à un montage judicieux n'entravant pas la rotation du goniomètre.

Le corps de la cellule est surmonté d'une connection 12 standard « Leybold NW 32 » à joint torique en « Viton » 13, permettant l'adaptation d'un chapeau 14. Ce chapeau est conçu pour introduire sous courant d'azote sec les produits à radiographier et pour effectuer les manipulations sous pression atmosphérique sans qu'il y ait des rentrées de vapeur d'eau. La cellule est en partie isolée thermiquement par un habillage en polystyrène expansé.

FORMATION DES ÉCHANTILLONS. — La cellule, convenablement séchée, est refroidie à la température désirée. Un courant d'azote sec pénètre par la tubulure latérale 16. On introduit dans la chambre la tige d'une ampoule contenant le produit à étudier. L'extrémité de la tige est maintenue au voisinage du porte-échantillon. On veille à ce que le produit

contenu dans l'ampoule distille jusqu'à obtention d'un givre d'épaisseur suffisante (3 à 4/10 de millimètre).

On ferme le bouchon 15 de la cellule et on enregistre le spectre de diffraction des rayons X du produit.



La cellule a été testée en effectuant le spectre de rayons X du dioxyde de soufre solide. B. Post, R. S. Schwartz et I. Fankuchen (4) l'ont obtenu en refroidissant par un jet de gaz froid, un tube en verre « pyrex » scellé, contenant le dioxyde de soufre (5). Leurs résultats correspondent à des mesures faites à −135°C (tableau I). Nous avons effectué les nôtres à −170°C avec le rayonnement K_α du cuivre. Le tableau I indique que nous obtenons (*) un diagramme identique.

TABLEAU I

k h l	θ (4)	θ (*)	*h k l*	θ (4)	θ (*)
1 1 1.....	12,76°	12,8°	1 2 2.....	22,49°	22,45°
2 2 2.....	14,7	14,6°	1 1 3.....	24,7	–
0 2 0.....	15,03	15	3 1 1.....	24,91	24,9
1 2 0.....	16,78	16,8	1 3 1.....	25,34	25,45
2 1 1.....	18,14	18,25	2 2 2.....	26,175	26,15
2 0 2.....	20,93	21	2 1 3.....	28,175	28,2
0 2 2.....	21,15	21,2	2 3 1.....	28,76	28,8
2 2 0.....	21,275	21,35			

SPECTRE DE RAYONS X DU CHLORURE DE NITROSYLE. — Le chlorure de nitrosyle cristallise à −61,3°C ([6]). Nous avons enregistré son spectre à différentes températures allant de −70 à −180°C. Nous avons constaté que la température du porte-échantillon au moment de la cristallisation du chlorure de nitrosyle gazeux influence sur l'aspect du diagramme de diffraction. A une température légèrement inférieure à −61,3°C, le diagramme présente peu de raies (tableau II *a*). A plus basse température apparaissent des raies supplémentaires (tableau II *b*). Or l'analyse thermique ne met en évidence aucun changement allotropique dans l'intervalle de température considéré.

TABLEAU II *a*

− 70° C	
d	*h k l*
5,57	1 0 0
−	−
−	−
2,736	0 0 2
−	−
−	−
1,82	0 0 3
−	−
1,36	0 0 4
−	−
1,08	3 1 4

TABLEAU II *b*

− 170° C	
d	*h k l*
5,57	1 0 0
3,93	1 1 0
3,18	1 1 1
2,736	0 0 2
2,453	1 0 2
1,93	2 2 0
1,82	0 0 3
1,65	1 1 3
1,36	0 0 4
1,32	3 3 0
1,08	3 1 4

Nous avons pu indicier l'ensemble de ces raies dans le système quadratique de paramètres $a = 5{,}57$, $c = 5{,}47$.

Nous interprétons la différence entre les diagrammes observés de la façon suivante : A une température du porte-échantillon légèrement inférieure à −61,3°C on observerait une tendance à la formation d'un monocristal ou de quelques gros cristaux, ce qui est conforme à la théorie de la cristallisation et aux résultats obtenus avec le dioxyde de soufre ([4]). Le diagramme que nous observons est voisin de celui d'un monocristal. A une température du porte-échantillon très inférieure à −61,3°C, on observe une cristallisation fine sans orientation préférentielle, conduisant à un diagramme proche d'un diagramme de poudre.

Pour obtenir un diagramme aussi complet que possible se rapprochant d'un diagramme de poudre il faut que le dépôt de l'échantillon soit effectué à une température nettement inférieure à la température de cristallisation de la substance à étudier.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

([1]) J. MIGNOT, R. CABALA et R. POTIER, *Comptes rendus*, 270, série B, 1970, p. 1054.
([2]) D. RONDOT, J. MIGNOT et R. POTIER, *Comptes rendus*, 271, série B, 1970, p. 904.
([3]) N. GÉRARD et R. PERNOLET, *J. Phys. Scient. Instr.*, 6, 1973, p. 512.
([4]) B. POST, R. S. SCHWARTZ et I. FANKUCHEN, *Acta Crystallographia*, 5, 1952, p. 372.
([5]) B. POST, R. S. SCHWARTZ et I. FANKUCHEN, *Rev. Scient. Instr.*, 22, 1950, p. 218.
([6]) C. DUBOIS et C. DEVIN, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1017.

Laboratoire de Chimie générale 1er *cycle,*
La Bouloie,
route de Gray,
25030 *Besançon-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et structure cristalline d'un nouvel aluminate de potassium.* Note (*) de MM. **Antoine Bon, Charles Gleitzer, Alain Courtois** et **Jean Protas**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude du diagramme de phases $KAlO_2$-K_2O a permis d'identifier un aluminate basique de formule K_3AlO_3. Il cristallise dans le système monoclinique avec $a = 6{,}97$ Å; $b = 11{,}01$ Å; $c = 6{,}45$ Å; $\beta = 102°30'$; groupe spatial $C\,2/m$. La structure cristalline est isotype de celle de $K_6Fe_2O_6$.

L'étude du système $KAlO_2$-K_2O a été entreprise à partir d'alumine α et d'hémioxyde de potassium $K_2O\ \gamma$. L'alumine utilisée, de granulométrie inférieure à 40 μ, est obtenue par calcination de boehmite à 1 200°C. L'hémioxyde de potassium est préparé par une méthode adaptée de celle de Rengade ([1]) : oxydation du métal alcalin fondu sous faible pression d'oxygène, puis distillation sous vide poussé à 280°C de l'excès de potassium.

Les diverses compositions réalisées, correspondant à des rapports K_2O/Al_2O_3 compris entre 1 et 8, sont homogénéisées par broyage en boîte à gants sous argon soigneusement desséché et exempt d'oxygène. Introduites dans des tubes d'argent ou des doigts de gants d'alumine placés dans des tubes de « pyrex » scellés après réalisation d'un vide secondaire, elles sont chauffées une semaine environ à la température de 400°C. Après défournement en boîte à gants, on procède à l'analyse radiocristallographique des produits réactionnels (diagrammes Seemann-Bohlin Co K_α et Debye-Scherrer Cu K_α).

La réaction débute aux environs de 350°C. Sa grande exothermicité nécessite une montée en température très lente au voisinage du seuil de réaction pour éviter un dégagement de chaleur brutal provoquant la dismutation de l'hémioxyde K_2O en potassium métal et peroxyde K_2O_2. Le peroxyde formé réagit alors avec le tube d'argent pour former l'oxyde mixte KAgO tandis que la vapeur de potassium attaque localement l'ampoule de « pyrex » transformant la silice en silicate et siliciure. Ces réactions parasites sont d'autant plus manifestes que le mélange réactionnel est riche en $K_2O\ \gamma$. Elles sont pratiquement inévitables pour des teneurs en K_2O correspondant à un rapport K_2O/Al_2O_3 supérieur à 6. Leur importance a été partiellement réduite en réalisant les compositions initiales à partir de $KAlO_2$ au lieu d'$Al_2O_3\ \alpha$ (l'aluminate est préparé soit par action directe de $K_2O\ \gamma$ sur l'alumine α à 400°C, soit indirectement à partir de l'hémioxyde formé par décomposition du carbonate K_2CO_3 à température supérieure à 950°C).

Nous avons, à ce jour, mis en évidence deux composés nouveaux dans ce système : un aluminate de composition voisine du rapport $K_2O/Al_2O_3 = 5$ et qui serait donc K_5AlO_4 et un aluminate correspondant au rapport $K_2O/Al_2O_3 = 3 = K_3AlO_3$.

Ce dernier composé a été également synthétisé par action du peroxyde de potassium K_2O_2 (obtenu par thermolyse à 290°C sous vide poussé du superoxyde KO_2) sur de l'aluminium métal en poudre fine, selon le schéma réactionnel :

$$3\,K_2O_2 + 2\,Al \rightarrow K_6Al_2O_6.$$

Sa stabilité thermique est faible; aucune synthèse ne peut être réalisée à température supérieure à 500°C. Le résidu de sa thermolyse à 500°C est toujours $KAlO_2$, l'excès

TABLEAU I

d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\ k\ l$	I_{obs}	I_{calc}
–	6,30	0 0 1	–	<1
–	5,79	1 1 0	–	1
5,51	5,51	0 2 0	3	2
4,71	4,72	$\bar{1}$ 1 1	16	15
–	4,14	0 2 1	–	<1
–	3,92	1 1 1	–	<1
3,40	3,40	2 0 0	7	7
3,30	3,31	$\bar{2}$ 0 1	3	4
–	3,23	1 3 0	–	<1
3,15	3,15	0 0 2	3	1
3,00	{ 3,01	$\bar{1}$ 1 2	24 }	25
	{ 3,00	$\bar{1}$ 3 1	}	
2,894	2,894	2 2 0	32	31
2,828	2,835	$\bar{2}$ 2 1	10	7
	{ 2,761	1 3 1	}	
2,762	{ 2,754	2 0 1	100 }	100
	{ 2,753	0 4 0	}	
2,731	2,733	0 2 2	42	41
2,608	2,609	$\bar{2}$ 0 2	16	17
2,572	2,574	1 1 2	2	1
2,522	2,522	0 4 1	5	4
2,462	2,463	2 2 1	8	7
2,381	2,380	$\bar{1}$ 3 2	2	3
2,356	2,358	$\bar{2}$ 2 2	25	27
2,246	2,250	$\bar{3}$ 1 1	28 }	27
2,224	2,222	3 1 0	}	
2,146	2,147	1 3 2	16 }	18
2,138	2,140	2 4 0	}	
2,115	2,116	$\bar{2}$ 4 1	8	10
	{ 2,101	$\bar{1}$ 1 3	}	
2,097	{ 2,099	0 0 3	31 }	32
	{ 2,096	2 0 2	}	
2,094	2,095	1 5 0	}	
2,073	2,072	0 4 2	5	6

d'hémioxyde étant soit déposé à la paroi, soit consommé par les réactions parasites précédemment décrites.

De couleur blanche, très hydrolysable, K_3AlO_3 se présente sous forme de poudre bien cristallisée. Son diagramme de poudre est réalisé par la méthode de Seemann Bohlin par transmission (Co K_α), en présence d'un étalon interne (KCl). Il peut être indexé en supposant le composé isotype du ferrate (III) de potassium $K_6Fe_2O_6$ décrit par Rieck et Hoppe [2]. Un affinement par une méthode de moindres carrés conduit à la maille monoclinique suivante :

$$a = (6{,}97 \pm 0{,}01)\ \text{Å}, \qquad b = (11{,}01 \pm 0{,}02)\ \text{Å}, \qquad c = (6{,}45 \pm 0{,}01)\ \text{Å},$$

$$\beta = 102°30' \pm 10'.$$

Les intensités des réflexions sont mesurées à partir d'un diagramme effectué sur un diffractomètre à compteur (montage par transmission, Cu K_α). A partir des positions atomiques du ferrate (III) de potassium, nous avons calculé les intensités, corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation, des raies de diffraction dans le groupe C $2/m$ (n° 12 des *Tables internationales de Cristallographie*). L'accord est satisfaisant et le facteur

$$R = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o}$$

est égal à 0,18 sans affinement. Les coordonnées atomiques sont alors affinées par une méthode [3] de moindres carrés appliquée aux diagrammes de poudre. Au cours de l'affinement, le facteur d'agitation thermique général et isotrope se stabilise à B = 1,68 $(\text{Å})^2$. Le facteur résiduel R s'abaisse à 0,08 en fin de calcul. L'accord obtenu confirme l'hypothèse d'isotypie de $K_6Al_2O_6$ avec le ferrate (III) $K_6Fe_2O_6$.

Dans le tableau I figurent les données expérimentales et calculées. Le tableau II fournit les coordonnées des atomes de l'unité asymétrique. Le tableau III rassemble les distances interatomiques calculées jusqu'à 4 Å.

La caractéristique de cette structure est la présence de groupements Al_2O_6 constitués de deux tétraèdres AlO_4 partageant une arête; les distances interatomiques dans ces anions complexes sont toutes régulièrement un peu inférieures à leurs homologues dans $K_6Fe_2O_6$, ces variations pouvant bien être expliquées par la différence de taille entre le fer et l'aluminium.

TABLEAU II

Atome	Site	*x*	*y*	*z*
K_1	4 *g*	0	0,272	0
K_2	4 *h*	0	0,202	0,5
K_3	4 *i*	0,366	0	0,663
Al	4 *i*	0,157	0	0,136
O_1	4 *i*	0,916	0	0,136
O_2	8 *j*	0,278	0,130	0,264

TABLEAU III

K_1	K_2	K_3	Al	O_1	O_2	
3,52 (×2)	3,32 (×2)	3,32 (×2)	3,24 (×2)	3,21 (×2)	2,75 (×2)	K_1
–	–	–	3,70 (×2)	3,80 (×2)	2,77 (×2)	
–	3,64 (×2)	3,38 (×2)	3,57 (×2)	3,20 (×2)	2,67 (×2)	K_2
–	–	3,63 (×2)	–	–	2,82 (×2)	
–	–	3,10	3,30	2,58	2,82 (×2)	K_3
–	–	–	3,40	–	2,90 (×2)	
–	–	–	3,65	–	–	
–	–	–	2,49	1,68	1,77 (×2)	Al
–	–	–	–	1,72	–	
–	–	–	–	2,31	2,86 (×2)	O_1
–	–	–	–	–	3,01 (×2)	
–	–	–	–	–	2,87	O_2

(*) Séance du 21 janvier 1974.

(1) E. Rengade, *Ann. Chim. Phys.*, 11, 1907, p. 425.

(2) H. Rieck et R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 85, 1973, p. 13.

(3) A. Courtois et J. Protas, *Recueil de programmes cristallographiques*, 1973, Publication interne du Laboratoire de Minéralogie et Critallographie, Nancy.

A. B. et Ch. G. :
Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex;*

A. C. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie
et Cristallographie,
E. R. A. n° 162,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des vinylsilanes. Application à la synthèse des cétones α-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Pillot**, **Jacques Dunoguès** et **Raymond Calas**, Correspondant de l'Académie.

En présence de chlorure d'aluminium, le chlorure d'acétyle agit sur le vinyltriméthylsilane pour donner la méthylvinylcétone, alors que le bis (triméthylsilyl)-1.2 éthylène *trans* réagit avec les chlorures d'acétyle, pivaloyle et benzoyle pour conduire aux cétones α-éthyléniques correspondantes siliciées en β du carbonyle, précédemment difficiles d'accès. La réaction, stéréospécifique, conduit aux cétones de structure *trans*; elle met en évidence les propriétés des vinylsilanes comme agents de vinylation.

Divers travaux, dont certains réalisés au laboratoire, ont déjà mis en évidence la réactivité des liaisons $Si-C_{vinylique}$: on peut citer, par exemple, l'hydrolyse acide de ces liaisons, connue depuis longtemps ([1]), ou la sulfonation réalisée pour la première fois au laboratoire par Calas, Bourgeois et Duffaut ([2]). Par ailleurs d'autres travaux ont montré la réactivité des phényl— ([3]) ou éthynylsilanes [([4]), ([5]), ([6])] vis-à-vis d'agents électrophiles. Ayant mis en évidence la possibilité de synthèse d'allyl— et vinylcétones par action de chlorures d'acides sur des allylsilanes substitués ou non ([7]), nous avons étudié le comportement, dans les mêmes conditions, de vinylsilanes.

RÉSULTATS. — 1° *Action du vinyltriméthylsilane sur le chlorure d'acétyle.* — La réaction s'effectue selon le schéma :

$$CH_2=CH-SiMe_3+Me-CO-Cl \xrightarrow[-20°]{AlCl_3} CH_2=CH-CO-Me+Me_3SiCl.$$

Si le triméthylchlorosilane se forme quasi-quantitativement, la méthylvinylcétone n'a été isolée qu'avec un rendement de 45 % du fait de sa facile polymérisation.

2° *Action du bis (triméthylsilyl)-1.2 éthylène sur les chlorures d'acétyle, pivaloyle et benzoyle.* — Nous avons opéré avec le bis (triméthylsilyl)-1.2 éthylène *trans* pour lequel nous avons proposé un mode pratique de préparation ([8]), et effectué les réactions suivantes :

$$\underset{trans}{Me_3Si-CH=CH-SiMe_3}+\Sigma-CO-Cl \xrightarrow[-5°]{AlCl_3} Me_3Si-CH=CH-CO-\Sigma+Me_3SiCl$$

$$\Sigma = Me,\ t\,Bu,\ Ph.$$

Les trois cétones ont été obtenues avec des rendements de 88 % (Σ = Me), 65 % (Σ = *t* Bu) et 80 % (Σ = Ph). L'étude RMN indique que ces produits sont de structure uniquement *trans*. La réaction est donc stéréospécifique.

Nous proposons un mode de synthèse particulièrement pratique de ce type de cétones, pour lesquelles plusieurs voies d'accès avaient été décrites [([9]) à ([12])], mais dont la mise en œuvre est plus difficile; rappelons toutefois que des cétones α-éthyléniques siliciées en β du carbonyle ont été préparées au laboratoire par action de $Me_3SiCl/Mg/HMPT$ sur des cétones α-acétyléniques ([13]).

Les résultats peuvent s'interpréter par une addition de $\Sigma-\overset{\oplus}{C}O$ à la double liaison, l'action de $AlCl_4^{\ominus}$ amenant l'élimination de Me_3SiCl et donc la formation de la cétone α-éthylénique obtenue.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — 1° *Préparation et identification de* Me—CO—CH=CH_2. — Dans un ballon à trois tubulures muni d'un réfrigérant, d'un système d'agitation et d'une ampoule à brome, nous introduisons 100 g de chlorure de méthylène et 28 g (0,21 mole) de chlorure d'aluminium. Le milieu étant préalablement refroidi en plongeant le ballon dans une cuve de méthanol porté à la température de —20°, nous ajoutons goutte à goutte une solution de 20 g de vinyltriméthylsilane (0,2 mole) et de 15,7 g (0,2 mole) de chlorure d'acétyle (durée de l'addition : 1 h). Le milieu réactionnel est ensuite maintenu à la température de —20° pendant 24 h. Le triméthylchlorosilane formé et le chlorure de méthylène sont éliminés par évaporation sous vide, le contenu du ballon étant constamment maintenu à une température inférieure à 0° grâce à un mélange glace-sel. Le résidu est ensuite versé dans un bécher contenant 300 g de glace pilée et 50 g de chlorure d'ammonium, l'ensemble étant refroidi préalablement à —15°. Par évaporation sous vide, nous recueillons la méthylvinylcétone qui est condensée dans un récepteur porté à la température de —60°. Après séchage sur sulfate de sodium nous recueillons 6,3 g (0,09 mole) de cétone (Rdt 45 %), isolée par distillation sous vide.

Le rendement en méthylvinylcétone, relativement faible, peut s'expliquer par la perte de produit due à sa solubilité dans l'eau, mais aussi et surtout par sa facile polymérisation : nous avons mis en évidence par infrarouge la présence, dans le résidu, d'une bande d'absorption ν (C=O) vers 1 720 cm^{-1}, attribuable aux polymères donnés par la méthylvinyleétone.

La méthylvinylcétone a été identifiée par comparaison avec un échantillon de référence.

2° *Préparation et identification des cétones du type* Σ—CO—CH=CH—$SiMe_3$. — Nous avons opéré de la manière suivante : un ballon muni d'un système d'agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, contient une suspension de 14 g (0,105 mole) de chlorure d'aluminium dans 50 g de chlorure de méthylène, maintenue à —5° durant toute l'opération. Nous introduisons, goutte à goutte, une solution de 0,1 mole de chlorure d'acide et de 17,2 g (0,1 mole) de bis (triméthylsilyl)-1.2 éthylène *trans*. L'addition dure 1 h environ, mais le milieu réactionnel est maintenu à —5° pendant 3 h supplémentaires avant de revenir à la température ambiante (durée de la réaction : 12 h). Le produit réactionnel est ensuite versé dans un bécher contenant 250 g de glace pilée. Après extraction à l'éther, neutralisation, séchage par du chlorure de calcium, élimination de l'éther et de l'hexaméthyldisiloxane formé, nous isolons, par distillation, les cétones attendues avec les rendements suivants : 88 % (Σ = Me), 80 % (Σ = Ph) et 65 % (Σ = *t* Bu).

Les cétones ont été identifiées par microanalyse et par voie physico-chimique.

a. Me—CO—CH=CH—$SiMe_3$ ($É_{22}$ 74°) :

— Microanalyse : calculé %, C 59,15; H 9,86; Si 19,72; trouvé %, C 59,09; H 10,09; Si 19,27.

— Infrarouge : outre les bandes d'absorption caractéristiques du groupe $SiMe_3$, nous observons notamment les bandes d'absorption à 1 705 et 1 685 [ν (C=O)] décrites par A. G. Brook et J. M. Duff [12]. La présence d'une bande intense à 995 cm^{-1} est caractéristique de la forme *trans* [12].

— Le spectre RMN [14] présente deux singulets à —0,18 (9H) (groupe Me_3Si), 1,85 (3 H) (CH_3—C(=O)—) et un spectre AB s'étendant de 5,79 à 6,78 (2 H) (protons

éthyléniques). La constante de couplage élevée (J_{AB} = 19,5 c/s) confirme la structure *trans*.

b. Ph–CO–CH=CH–$SiMe_3$:

– Microanalyse : calculé %, C 70,60; H 7,84; Si 13,72; trouvé %, C 70,73; H 8,08; Si 13,50.

– Infrarouge : outre les bandes d'absorption à 1 675, 1 605 et 1 595 cm^{-1} attribuables au système Ph–CO–CH=CH– nous observons notamment deux bandes intenses à 1 005 et 995 cm^{-1} dont l'une au moins est caractéristique de la forme *trans*.

– En RMN ([14]) nous observons un singulet à 0,17 (9 H) (groupe $SiMe_3$) et deux massifs s'étendant respectivement de 7,10 à 7,45 (5 H) et de 7,68 à 7,95 (2 H); on peut cependant distinguer nettement un singulet à 7,18 correspondant aux deux protons éthyléniques. L'addition de tris (heptafluoro-1.1.1.2.2.3.3 diméthyl-6.6 octanedionate-4.6) europium en faible quantité détruit l'équivalence des deux protons éthyléniques, et nous observons alors un spectre AB dont la constante de couplage est 18 c/s; ce composé possède donc également la structure *trans* ([15]).

c. *t* Bu–CO–CH=CH–$SiMe_3$:

– Microanalyse : calculé %, C 65,22; H 10,87; Si 15,22; trouvé %, C 65,14; H 10,95; Si 15,08.

– Infrarouge : nous observons les bandes d'absorption ν(C=O) à 1 700 cm^{-1}, ν(C=C) à 1 590 cm⁻1. L'une au moins des deux bandes intenses qui apparaissent à 1 005 et 995 cm^{-1} confirme la structure *trans*.

Le spectre RMN ([14]) présente deux singulets à –0,6 (9 H) (groupe $SiMe_3$), 0,92 (9 H) (groupe *t* Bu) et un spectre AB compris entre 6,45 et 7,12 (2 H) (protons éthyléniques). La valeur élevée de la constante de couplage (J_{AB} = 22 c/s) montre que cette cétone possède également la structure *trans*.

(*) Séance du 11 février 1974.

(1) A. G. Mac Diarmid, *The Bond to Carbon*, I, Marcel Dekker Inc., New York, 1968, p. 392.
(2) R. Calas, P. Bourgeois et N. Duffaut, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 243.
(3) K. Dey, C. Eaborn et D. R. M. Walton, *Organometallics in Chem. Synth.*, 1, 1971, p. 151.
(4) L. Birkofer, A. Ritter et H. Uhlenbrauck, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 3280.
(5) D. R. M. Walton et F. Waugh, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 45; S. N. Bhattacharya,. M. Josiah. et D. R. M. Walton, *Organometallics in Chem. Synth.*, 1, 1971, p. 145.
(6) P. Bourgeois, G. Mérault et R. Calas, *Ibid.*, 59, 1973, p. C 4.
(7) Groupe de Recherche de R. Calas (à paraître).
(8) J. Dunoguès, J.-P. Pillot, N. Duffaut et R. Calas, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 467.
(9) (*a*) L. N. Mashlyakovskii et L. F. Chelpanova, *Zh. obschch. Khim.*, 35, 1965, p. 2009; (*b*) N. V. Komarov, V. B. Puchnarevich, S. P. Suschinskaya, G. A. Kalabin et V. G. Sakarovskii, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R. otdel. Khim Nauk*, 1968, p. 803.
(10) R. A. Félix et W. P. Weber, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 2323.
(11) R. Mantione et Y. Leroux, *J. Org. Chem.*, 31, 1971, p. 5.
(12) A. G. Brook et J. M. Duff, *Can. J. Chem.*, 51, 1973, p. 2024.
(13) G. Mérault, J.-P. Picard, P. Bourgeois, J. Dunoguès et N. Duffaut, *J. Org. Chem.*, 42, 1972, p. C 80.
(14) Les spectres RMN ($\delta 10^{-6}$) ont été effectués en utilisant le tétrachlorure de carbone comme solvant, avec soit du TMS, soit du chloroforme ($\delta = 7,27.10^{-6}$) comme référence interne.
(15) Cette étude a été réalisée par M. Michel Pétraud (Laboratoire de Chimie appliquée de l'Université de Bordeaux I, 33405 Talence).

Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire des Composés organiques
du Silicium et de l'Étain
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation du dithiocarbonate de O-méthyle avec les dithiole-*1.2 *thiones-*3 *possédant un méthylène en* α *du carbone* 5. Note (*) de

MM. **Jean-Louis Burgot** et **Jean Vialle**, présentée par M. Henri Normant.

Le dithiocarbonate de O-méthyle réagit en milieu basique avec une dithiole-1.2 thione-3 possédant un méthylène en α du carbone 5. Après méthylation, on isole le plus souvent un mélange de méthoxy-2 méthylthio-5 trithia-1.6.6 a-λ^{IV} pentalène et de dithiole-1.2 ylidène-3 thioacétate de S-méthyle; dans certains cas un seul de ces produits est obtenu.

La condensation en milieu basique de l'oxysulfure de carbone avec une dithiole-1.2 thione-3 (I) possédant un méthylène en α du carbone 5, suivie d'une méthylation conduit en général au dithiole-1.2 ylidène-3 thioacétate de S-méthyle (II) accompagné dans certains cas de la [bis-(méthylthio)-2.2 éthényl)-5 dithiole-1.2 one-3 (III); le méthoxy-2 méthylthio-5 trithia-1.6.6 a-λ^{IV} pentalène (IV) qui pouvait également se former n'est pas obtenu [2]. Nous décrivons ci-dessous une méthode de préparation de ce dernier qui utilise le dithiocarbonate de O-méthyle.

Les dithiolethiones (I) sont décrites dans la littérature : (I *a*) $R_1R_2 = (CH_2)_3^-$ [10]; (I *b*) $R_1R_2 = -(CH_2)_4^-$ [10]; (I *c*) $R_1R_2 = -(CH_2)_5^-$ [10]; (I *d*) $R_1R_2 = -(CH_2)_9^-$ [2]; (I *e*) $R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$ [9]; (I *f*) $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = H$ [1].

Nous faisons réagir pendant 3 h des quantités équimoléculaires de dithiocarbonate de O-méthyle [4] et de dithiole-1.2 thione-3 (I) dans le diméthylsulfoxyde en présence de deux équivalents d'hydrure de sodium. Après méthylation pendant une nuit, extraction à l'éther et chromatographie sur alumine neutre, nous isolons le trithiapentalène (IV) accompagné du dithiole-1.2 ylidène-3 thioacétate de S-méthyle (II) isomère, déjà décrit [2].

Le thioester (II) résulte sans doute d'une isomérisation du composé (IV) catalysée par l'iodure de méthyle, vraisemblablement par l'intermédiaire d'un iodure de dithiolylium (V). C'est ainsi qu'en traitant (IV *a*) à froid par l'iodure de méthyle pendant 3 jours on obtient le thioester (II *a*) avec un rendement de 45 % [55 % de (IV *a*) sont récupérés]. La transformation inverse (II) → (IV) n'a pas pu être réalisée.

Cette isomérisation est à rapprocher du réarrangement décrit par Schönberg [(5), (6)] et étudié particulièrement par Teague et Tucker [(7), (8)].

Le composé (IV *a*) est également obtenu par action d'une solution méthanolique de méthylate de sodium à reflux sur le trithiapentalène (VI *a*) décrit (3). Traité à chaud par une solution acétique d'acétate mercurique il conduit au *dihydro*-5.6 *méthylthio*-3 4 H-*benzodithiole*-1.2 *carboxylate*-7 *de méthyle* (VII *a*).

Analyse ($C_{10}H_{12}O_2S_3$) : Cristaux jaunes (cyclohexane); F 83°; Rdt 38 %.

RMN ($CDCl_3$) : $\delta = 2{,}57.10^{-6}$ (*s*), 3 protons du CH_3S; $\delta = 3{,}81.10^{-6}$ (*s*), 3 protons du $COOCH_3$.

Ce dernier peut également être obtenu à partir de (II *a*) par action du méthylate de sodium. En traitant (II *a*) par le pentasulfure de phosphore, on obtient (VI *a*) (2). Cet ensemble de réactions confirme la structure proposée.

Les caractéristiques des composés (IV *a* à *d*) qui se présentent sous forme de cristaux rouge orangé, sont rassemblées dans le tableau.

TABLEAU

Réf.	Analyse	Solvant de cristallisation	F (°C)	Rdt % (*)	δ (10^{-6}) (**) CH₃O	CH₃S
(IV *a*)	$C_{10}H_{12}OS_4$	éthanol	106	25	4,03 (*s*)	2,60 (*s*)
(IV *b*)	$C_{11}H_{14}OS_4$	méthanol-acétone	129	5	4,08 (*s*)	2,62 (*s*)
(IV *c*)	$C_{12}H_{16}OS_4$	éthanol-benzène	190	15	4,02 (*s*)	2,58 (*s*)
(IV *d*)	$C_{16}H_{24}OS_4$	» »	138	20	4,03 (*s*)	2,61 (*s*)

(*) Les dithiole-1.2 ylidène-3 thioacétates de S-méthyle (II *a*), (II *b*), (II *c*), (II *d*) sont obtenus avec des rendements respectifs de 25, 10, 30 et 10 %.

(**) Les spectres de RMN sont déterminés avec un spectromètre « Varian A 60 D » (solvant : $CDCl_3$, TMS en référence interne).

La méthyl-5 phényl-4 dithiole-1.2 thione-3 (I *e*) [9] ne fournit que le *méthoxy*-5 *méthylthio*-2 *phényl*-3 *trithia*-1.6.6 *a*-λ^{IV} *pentalène* (IV *e*).

Analyse ($C_{13}H_{12}OS_3$) : Cristaux rouge orangé (éthanol benzène); F 175°; Rdt 35 %. RMN ($CDCl_3$). CH_3O : $\delta = 3,92.10^{-6}$ (*s*); CH_3S : $\delta = 2,52.10^{-6}$ (*s*).

La benzyl-5 dithiole-1.2 thione-3 (I *f*) ne conduit pour sa part qu'au (*méthylthio*-5 *dithiole*-1.2 *ylidène*-3)-2 *phényl*-2 *thioacétate de* S-*méthyle* (II *f*).

Analyse ($C_{13}H_{12}OS_4$) : Cristaux jaunes (méthanol). F 128°; Rdt 13 %.

RMN ($CDCl_3$) : $\delta = 2,35.10^{-6}$ (*s*) et $\delta = 2,50.10^{-6}$ (*s*), 6 protons des deux CH_3S.

Infrarouge (KBr) : $\nu_{C=O} = 1\,540\ cm^{-1}$.

(*) Séance du 2 janvier 1974.

(1) R. J. S. Beer, R. P. Carr, D. Cartwright, D. Harris et R. A. Slater, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 2490.
(2) J. L. Burgot, *Bull. Soc. chim Fr.* (sous presse).
(3) Ch. Portail et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3187.
(4) Salomon, *J. Prakt. Chem.*, [2], 8, 1873, p. 117.
(5) A. Schönberg et W. Asker, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 198.
(6) A. Schönberg et W. Asker, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 504.
(7) H. J. Teague et W. P. Tucker, *J. Org. chem.*, 32, 1967, p. 3138.
(8) H. J. Teague et W. P. Tucker, *J. Org. chem.*, 32, 1967, p. 3144.
(9) A. Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1398.
(10) A. Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2194.

Département de Chimie,
Université de Caen,
esplanade de la Paix,
14032 *Caen-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité des diènes fonctionnels. Réaction de l'éthoxy-1 butadiène-1.3 avec les composés carbonylés conjugués.* Note (*) de M. **Jean-Paul Gouesnard**, présentée par M. Henri Normant.

La synthèse diénique entre l'éthoxy-1 butadiène-1.3 et divers composés carbonylés conjugués montre que la réaction est gouvernée par les orbitales frontières plutôt que par les charges. La détermination des vitesses de réaction met en évidence le rôle important de la substitution méthylée et permet de montrer qu'il existe une relation avec les déplacements chimiques RMN et la longueur d'onde d'absorption ultraviolette.

Les précédents travaux effectués sur la réactivité des diènes fonctionnels ont montré que les vitesses de réaction peuvent être reliées à des paramètres expérimentaux (déplacement chimique en RMN) ou théoriques (charges et orbitales moléculaires). C'est ainsi que nous avons examiné le cas de l'addition du dichlorocarbène ([1]), de la réaction de Diels-Alder ([2]), de la cycloaddition sur le diphénylcétène ([3]) et de l'hydrolyse des éthoxydiènes ([4]). Cette dernière réaction permet l'obtention d'aldéhydes et de cétones éthyléniques conjugués [([5]), ([6])] qui ont été opposés à l'éthoxy-1 butadiène-1.3 dans la synthèse diénique. La réaction entre les diènes substitués sur le carbone 1 par un groupe fonctionnel (alcoxylé ou aminé) et les composés acryliques, méthacryliques ou crotoniques donnent des cyclohexènes ortho-disubstitués [([2]), ([7]), ([8])]. D'autre part, l'étude de cette cycloaddition est en général facilement accessible [([2]), ([9])] et nous avons mesuré les vitesses de réaction de diénophiles diversement substitués vis-à-vis de l'éthoxy-1 butadiène-1.3 afin de déterminer les facteurs susceptibles d'intervenir. La précision sur les constantes de vitesse k est de l'ordre de $\pm$ 10 %. Les paramètres thermodynamiques d'activation, calculés par l'équation d'Eyring, sont donnés à $\pm$ 1,5 kcal/mole et $\pm$ 3 u. e. respectivement pour $\Delta H^{\neq}$ et $\Delta S^{\neq}$.

Différents auteurs [([10]), ([11]), ([12])] ont montré que la réaction de Diels-Alder était contrôlée par les orbitales frontières. L'application de la théorie de Klopman ([13]) indique, pour une interaction de type « mou-mou », que l'expression de l'énergie de perturbation peut se réduire à $\Delta E_p = 2\,C_r\,C_s\,\beta$. C_r est le coefficient de la plus haute orbitale moléculaire occupée du nucléophile (diène) et C_s celui de la basse O. M. vacante de l'électrophile (diénophile). ΔE_p aura donc une valeur maximale lorsque les deux centres les plus mous des deux molécules réagissent entre eux. Pour l'éthoxy-1 butadiène C_r est le plus grand pour le carbone 4 [([2]), ([10])] et pour les diénophiles, on trouve C_1 plus grand que C_2 ([14]),

$$\overset{4}{C}H_2=\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H-OEt, \qquad \overset{1}{C}=\overset{2}{C}-\overset{3}{C}=\overset{4}{O}.$$

Ceci permet de vérifier la formation des cyclohexènes ortho-disubstitués dans tous les cas étudiés ([10]) alors que la considération des charges pouvait conduire à des prédictions erronées [([14]), ([15]), ([16])].

Si les paramètres théoriques des diénophiles permettent de prévoir l'orientation de l'addition, ils ne présentent pas de relations quantitatives satisfaisantes avec les constantes de vitesse k car la position des groupes méthyle sur la chaîne et les effets

stériques ont une influence importante sur la cinétique d'addition. De même, la substitution acrylique met en évidence une diminution de la vitesse

$$CHO > COOH > COCH_3 > COOCH_3 > C{\equiv}N$$

qu'il est difficile de relier au caractère attracteur du substituant caractérisé, par exemple, par les constantes de Hammett ou de Taft [26]. Par contre, le déplacement chimique RMN qui dépend de facteurs électroniques et géométriques suit correctement l'ordre des vitesses de réaction. Une bonne corrélation est obtenue entre $\log k$ et δ du proton H_1. Dans le cas des dérivés acryliques et méthacryliques, les valeurs indiquées dans le tableau correspondent au déplacement chimique moyen des deux protons vinyliques et rendent compte de façon satisfaisante des différents facteurs intervenant dans des molécules [(17), (18)]. On constate également que la réactivité des diénophiles crotoniques est plus faible que celle de leurs holomogues acryliques.

TABLEAU I

Constantes de vitesse (65°), *paramètres thermodynamiques, déplacements chimiques RMN et longueur d'onde d'absorption ultraviolette des diénophiles étudiés.*

Diénophiles	$10^8 . k$ (l/mole.s.)	$\Delta H^{\neq}$ (kcal/mole)	$\Delta S^{\neq}$ (u. e.)	$\delta_{H_1} . 10^{-6}$ (TMS)	λ_{max} (nm)
$CH_2{=}CH{-}CHO$	10 730	12,4	—40	6,35	208
$CH_2{=}CH{-}COOH$	4 450	10,6	—47	6,23	–
$CH_2{=}CH{-}CO{-}CH_3$	2 600	10,9	—47	6,07	210-211
$CH_2{=}C(CH_3){-}CHO$	870	–	–	6,17	215
$CH_2{=}CH{-}COOCH_3$	460	–	–	6,09	–
$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$	400	15,4	—40	6,05	–
$CH_2{=}C(CH_3){-}COOH$	220	–	–	6,00	–
$CH_2{=}C(CH_3){-}CO{-}CH_3$	200	14,0	—43	5,94	217-218
$CH_3CH{=}CH{-}CHO$	53	17,6	—35	6,98	217
$CH_3{-}CH{=}CH{-}CO{-}CH_3$	33	–	–	6,92	220-224
$CH_2{=}C(CH_3){-}C{\equiv}N$	28	–	–	5,77	–
$CH_2{=}C(CH_3){-}COOH_3$	25	–	–	5,79	–
$CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}CHO$	4,2	15,3	—47	6,48	228
$(CH_3)_2{-}C{=}CH{-}CO{-}CH_3$	1,5	–	–	–	235-237

La substitution des dérivés carbonylés conjugués par des groupes donneurs d'électron provoque un déplacement bathochrome qui a conduit à la détermination d'incréments structuraux. Cette substitution se traduit par une diminution de l'énergie de la bande $N \rightarrow V$ [14] et un relèvement des niveaux des orbitales frontières (le relèvement du niveau occupé étant plus important que celui de l'orbitale vacante) [11]. L'interaction entre les orbitales HO du diène et BV du diénophile sera alors d'autant plus facile que le relèvement sera faible et donc que l'énergie $\Delta E_{N \rightarrow V}$ sera grande. Il est donc possible de relier la réactivité des diénophiles soit à l'énergie $\Delta E_{N \rightarrow V}$ calculée soit à la longueur d'onde d'absorption ultraviolette. On met alors en évidence une relation entre la vitesse de réaction et λ_{max} (solvant éthanol) correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ bien que les valeurs de λ soient susceptibles de varier suivant les auteurs [(19) à (23)].

Ce relèvement des niveaux énergétiques des orbitales frontières dû à la présence de substituants méthyle sur une molécule conjuguée a pour effet d'augmenter la réactivité des diènes et de diminuer celle des diénophiles. L'hydrolyse des éthoxy-diènes permet l'obtention des composés carbonylés

$$C=C-C=C-OEt \rightarrow CH_3-C=C-C=O,$$

$$C=C-C(OEt)=CH_2 \rightarrow C=C-C(CH_3)=O,$$

tout en conservant la substitution méthylée de la chaîne; il en découle un parallélisme entre les vitesses de réaction de Diels-Alder des éthoxy-diènes avec l'acroléine [2] et celles des dérivés carbonylés vis-à-vis du diène.

TABLEAU II

	log k		log k
$CH_2=CH-C(OEt)=CH_2$	—6,174	**3**	—4,585
$CH_2-C(CH_3)-C(OEt)=CH_2$	—6,025	**8**	—5,69
$CH_3-CH=CH-C(OEt)=CH_2$	—5,555	**10**	—6,478
$CH_2=CH-CH=CH-OEt$	—5,195	**9**	—6,278
$CH_2=CH-C(CH_3)=CH-OEt$	—5,172	**13**	—7,38

L'influence des effets stériques dans la réaction de Diels-Alder a déjà été étudiée et dépend de la position relative des substituants du diène et du diénophile [24]. Il est possible de mettre en évidence une régle d'additivité concernant la contribution des groupes méthyle, substitués sur les différents carbones, à la diminution de la constante de vitesse : le composé non méthylé est pris comme référence (acroléine; $\log k = -3{,}970$).

1 substitution CH_3 sur le carbone 3 diminue $\log k$ de $-0{,}6$
» » » 2 » $-1{,}1$
» » » 1 » $-2{,}3$

Cependant la présence de deux substitutions se traduit par un incrément positif (CH_3 en 1 et 3, $d\log k = +0{,}4$ et deux CH_3 en 1, $d\log k = +0{,}9$) ce qui indique une influence sur la vitesse plus faible pour le deuxième substituant. Cette contribution des méthyles est comparable à celle obtenue avec le diméthyl-2.3 butadiène [18] et le diméthyl-9.10 anthracène [24] avec toutefois une augmentation pour la substitution en 2 (— 1,1 au lieu de — 0,6 ou — 0,8); mais il faut remarquer que le carbone 2 du diénophile se trouve opposé, dans l'état de transition, au centre 1 de l'éthoxy-1 butadiène-1.3 plus encombré que celui du diméthyl-butadiène.

Il apparaît donc que le centre réactif des diénophiles est le carbone 1 : le coefficient C_1 contrôle la régiospécificité; le déplacement chimique des protons situés sur ce carbone est en relation avec la vitesse de réaction et met en évidence l'influence prépondérante de la substitution méthylée des dérivés crotoniques. D'autre part, les paramètres d'activation ($\Delta S^{\neq}$ très négatif) indiquent un processus concerté à plusieurs centres [9]. Il semble donc que l'on ait affaire à un état de transition fortement ordonné mais dissymétrique dans lequel une des deux liaisons σ se forme avant l'autre. L'importance des interactions HO-BV sur la réactivité dans les cycloadditions a souvent été

discutée [([10]), ([11]), ([25])] et on vérifie aisément que le facteur prédominant pour la stabilisation de l'état de transition est l'interaction entre les orbitales HO de l'éthoxy-1 butadiène et BV des dérivés carbonylés conjugués utilisés comme diénophiles.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

(1) J. P. GOUESNARD, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1407.
(2) J. P. GOUESNARD, G. J. MARTIN et M. BLAIN, *Tetrahedron* (sous presse).
(3) J. P. GOUESNARD, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 883.
(4) J. P. GOUESNARD, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1121.
(5) H. NORMANT et G. MARTIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 429.
(6) J. P. GOUESNARD et G. J. MARTIN, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 121; *Bull. Soc. chim. Fr.* 1969, p. 2501.
(7) S. M. MAKIN et B. K. KRUPTSOV, *Zh. Obsch. Khim.*, 32, 1962, p. 2521.
(8) S. HUNIG et H. KAHANEK, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 238.
(9) J. SAUER, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 6, 1967, p. 16.
(10) O. EISENSTEIN, J. M. LEFOUR et NGUYEN TRONG ANH, *Chem. Comm.*, 1971, p. 969.
(11) O. EISENSTEIN et NGUYEN TRONG ANH, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 1191.
(12) L. SALEM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, p. 553.
(13) G. KLOPMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, p. 223.
(14) R. LUFT et J. BASSO, *Bull. Soc. chim Fr.*, 1967, p. 968.
(15) Z. W. WOLKOWSKY, E. VAUTHIER, B. GONBEAU, H. SAUVAITRE et J. A. MUSSO, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 565.
(16) O. NOVARO et G. DEL CONDE, *Tetrahedron*, 1972, p. 1790 et 2029.
(17) B. A. ARBUZOV, A. I. KONOVALOV et Y. Y. SAMITOV, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 143, 1962, p. 109.
(18) A. I. KONOVALOV, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 162, 1965, p. 343.
(19) A. E. GILLAM et E. S. STERN, *Electronic absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*, Edward Arnold, Londres, 1955, p. 95.
(20) H. H. JAFFE et M. ORCHIN, *Theory and Applications of U. V. Spectroscopy*, John Wiley, New York, 1966, p. 210.
(21) C. N. R. RAO, *U. V. and visible Spectroscopy*, Butterworth, Londres, 1967, p. 40.
(22) R. LUFT, S. DELATTRE et J. F. ARNAUDO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1317.
(23) K. BOWDEN, E. A. BRAUDE et E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 948.
(24) J. SAUER, H. WIEST et A. MILLERT, *Chem. Ber.*, 1964, p. 3183.
(25) R. SUSTMANN, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2721.
(26) C. D. RICHTIE et W. F. SAGER, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 2, 1964, p. 334.

Chimie organique physique,
E. R. A., C. N. R. S., n° 315,
38, *boulevard Michelet,*
B. P. n° 1044,
44000 *Nantes.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'alcools tertiaires α-éthyléniques α'-acétyléniques; leur transformation en furannes et pyrroles.* Note (*) de MM. **François Le Bihan** et **Pierre Maitte**, présentée par M. Henri Normant.

Les alcools $H{-}C{\equiv}C{-}C(R){=}C(R'){-}CH_2OH$ et les amines correspondantes peuvent, dans certains cas, se cycliser en furannes et pyrroles substitués dont ce peut être une méthode commode de synthèse.

Les alcools tertiaires

$$CH_2{=}C(R){-}C(R')(OH){-}C(R''){=}CH_2 \quad \text{(A)}$$

montrent une résistance tout à fait particulière à la déshydratation, alors que leurs homologues ne présentant plus le groupe $=CH_2$ conduisent aisément aux triènes conjugués ou conjugués croisés [1]. Ce comportement spécial d'alcools tertiaires en milieu acide nous a amenés à étudier quelques alcools α-éthyléniques α'-acétyléniques (B) dont la structure est très proche de celle des alcools (A), et qui sont aisément accessibles par action de l'acétylure de calcium sur une α-énone [2].

$$H_2C{=}C(R'){-}COR + Ca^{++}(C{\equiv}CH)_2^- \xrightarrow[(2)\ H^+]{(1)\ NH_3,\ -55^\circ} HC{\equiv}C{-}C(R)(OH){-}C(R'){=}CH_2 \quad \text{(B)}$$

On n'observe jamais l'addition conjuguée compétitive, qui est de règle lors de l'action d'un magnésien vinylique sur la même α-énone.

Nous avons étudié le comportement des alcools (B) vis-à-vis de divers réactifs : en effet, comme les alcools (A), ils résistent à la déshydratation sur APTS, et il était possible que leur transformation en dérivés nous conduise aux diénynes.

1. Transformation en acétates. — Les alcools (B) réagissent bien avec le complexe chlorure d'acétyle-pyridine, et la réaction se fait sans transposition allylique : l'acétine tertiaire est obtenue avec un rendement de 80 %. Mais les essais de pyrolyse de ces acétines ont échoué : sur anneaux de verre, en atmosphère d'azote, le seuil de la pyrolyse est supérieur à 350°C; il y a alors résinification.

2. Synthèse des chlorures. — Jones [3] a consacré de nombreux travaux aux alcools insaturés, et a montré que les alcools du type (B) réagissaient rapidement avec HCl concentré pour donner le chlorure transposé.

$$\underset{\text{(B)}}{HC{\equiv}C{-}C(OH)(R){-}C(R'){=}CH_2} \xrightarrow{HCl} \underset{\text{(C)}}{HC{\equiv}C{-}C(R){=}C(R'){-}CH_2Cl}$$

Nous avons tenté d'autres réactions de chloruration [$SOCl_2$, $SOCl_2$+pyridine, sulfure de diméthyle et N-chlorosuccinimide ([4]), triphénylphosphine et CCl_4 ([5])] : toutes ont conduit au chlorure de transposition allylique.

3. HYDROLYSE DES CHLORURES (C). — Les travaux de Jones ([3]) concernaient surtout des alcools secondaires du type (B) (R = H) et leurs produits de transformation. Nous avons constaté que, dans le cas des chlorures (C) ($R \neq H$), la solvolyse par les ions OH^- conduisait aux mélanges des alcools primaire et tertiaire, dans la proportion sensiblement 4/1.

$$HC{\equiv}C-\overset{R}{\overset{|}{C}}=\overset{R'}{\overset{|}{C}}-CH_2Cl \xrightarrow{SN_2} HC{\equiv}C-\overset{R}{\overset{|}{C}}=\overset{R'}{\overset{|}{C}}-CH_2OH \quad (E)$$

$$HC{\equiv}C-\overset{R}{\overset{|}{C}}=\overset{R'}{\overset{|}{C}}-CH_2Cl \xrightarrow{SN_2'} HC{\equiv}C-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}}-\overset{R'}{\overset{|}{C}}=CH_2 \quad (B)$$

Dans le cas du chlorure où $R = R' = -CH_3$, on observe en outre la formation de triméthyl-2.3.4 furanne.

4. AMMONOLYSE DES CHLORURES (C). — Dans l'ammoniac liquide à —45°C, l'amidure de sodium réagit de façon totale, mais le seul produit isolable (Rdt 25 %) est l'amine

$$HC{\equiv}C-\underset{NH_2}{\underset{|}{\overset{R}{\overset{|}{C}}}}-\overset{R'}{\overset{|}{C}}=CH_2$$

résultant d'une attaque SN_2'.

La faiblesse des rendements peut se justifier par la concurrence, soit d'une attaque SN_2, la littérature ne donnant pas d'exemple d'amine primaire ayant la structure attendue, soit d'une élimination E_2, la diényne formée étant très polymérisable.

5. ACTION DE LA DIMÉTHYLAMINE SUR LES CHLORURES (C). — La diméthylamine en solution aqueuse réagit rapidement sur les chlorures (C), même en milieu hétérogène. Après passage en milieu fortement basique, l'extraction à l'éther permet d'isoler un peu de l'amine (D) résultant de la substitution SN_2. Mais la distillation de la solution aqueuse, qui réalise un entraînement à la vapeur, permet d'isoler un N-méthylpyrrole (Rdt 55-60 %).

$$HC{\equiv}C-\overset{R}{\overset{|}{C}}=\overset{R'}{\overset{|}{C}}-CH_2Cl \xrightarrow[2)\ NaOH]{1)\ NH(CH_3)_2} \underset{(D)}{(HC{\equiv}C)(R)C{=}C(R')CH_2N(CH_3)_2} \longrightarrow \text{R-3, R'-4, diméthyl-1,2 pyrrole}$$

Il est vraisemblable que la réaction se fait par l'intermédiaire d'un sel de pyrrolium quaternaire, le milieu contenant des ions chlorure, et que ce sel se déméthyle par chauffage.

Il n'a pas été possible de déceler du méthanol ou du chlorure de méthyle; mais si l'on effectue la réaction avec la mono méthylamine, le même N-méthylpyrrole est obtenu. Pour les exemples étudiés : R = CH_3 ou C_3H_7, R' = H et R = R' = CH_3, le pyrrole est régulièrement obtenu : on peut donc espérer que cette méthode est généralisable à la synthèse de N-alkylpyrroles.

6. Transposition allylique des alcools (B). — Les alcools (B), soumis à l'action d'une solution N/5 bouillante de H_2SO_4, sont complètement transposés en 10 mn, en alcools primaires

$$HC\equiv C-\overset{R}{\overset{|}{C}}=\overset{R'}{\overset{|}{C}}-CH_2OH$$

(E)

avec des rendements de 75 à 85 %, lorsque R' = H et R = CH_3 ou C_3H_7. Mais dans le cas R = R' = CH_3, l'alcool isolé est accompagné de triméthyl-2.3.4 furanne. Ce furanne est le seul produit isolable au bout de 30 mn de chauffage (Rdt 60 %). Nous avons vu plus haut que l'alcool cité conduisait au même furanne en milieu basique.

L'interprétation de la réaction observée peut faire appel à des considérations stériques et électroniques. Il semble bien que, pour se prêter à la cyclisation, l'alcool (E) doive être de configuration Z. Cependant, il ne nous a pas été possible de déterminer la configuration de l'alcool (E) : ce point est à l'étude sur d'autres exemples où la RMN puisse être plus convaincante. Dans l'hypothèse d'une configuration Z, les deux méthyles pourraient déformer un peu la molécule, rapprochant ainsi l'oxygène du groupe éthynyle. Par ailleurs, l'effet donneur du méthyle en -2 doit exalter la polarisation de la liaison acétylénique, dans un milieu trop peu acide pour que l'oxygène soit fortement protoné.

(E) → → (F)

On remarquera que le furanne (F) n'est obtenu que si le carbone -2 porte un groupe méthyle; le fait qu'il se forme aussi en milieu basique dans ce cas semble exclure l'isomérisation de la double liaison lors de la cyclisation : la configuration doit ainsi être fixée lors de la transposition (B) → (E) : cette « *cis*-préférence » mérite une étude plus approfondie. Par contre, les amines non primaires isologues des alcools (E) conduisent régulièrement aux pyrroles N-alkylés, même si le carbone -2 porte un hydrogène. Signalons enfin que les thioéthers dérivés des alcools (E) n'ont pu être cyclisés en thiophènes.

Santelli et Bertrand (6) ont transposé l'alcool (E), R = R' = CH_3 en milieu homogène (H_2SO_4 1 %-THF) et ne signalent pas l'obtention de triméthylfuranne.

Les diverses cyclisations brièvement décrites ici sont en cours de généralisation, et les résultats complets paraîtront dans un autre recueil.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

(1) N. Boccara et P. Maitte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 1463.
(2) W. Oroshnick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2062.
(3) J. M. Heilbron, E. R. H. Jones et R. N. Lacey, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 77.
(4) E. J. Corey et C. U. Kim, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 4339.
(5) E. J. Snyder, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 1466.
(6) M. Santelli et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, p. 2331.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Chimie XIV,
4, place Jussieu
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et isomérie cycle-chaîne d'acides γ-aldéhydes succiniques β, β-disubstitués; mise en évidence d'une transposition inattendue.* Note (*) de M. **Hervé des Abbayes** et Mme **Cécile Neveu**, présentée par M. Henri Normant.

Synthèse de quelques acides γ-aldéhydes succiniques β-gem-disubstitués ($R_1 = C_6H_5$ avec $R_2 = C_6H_5$, CH_3 ou $R_1 = R_2 = CH_3$) par action du bromacétate d'éthyle sur les énamines dérivées des aldéhydes α-disubstitués correspondants. Ces acides-aldéhydes existent essentiellement sous la forme tautomère cyclique γ-hydroxylactoniqué. L'action du diazométhane fournit la forme ester-aldéhyde vrai, tandis que le méthanol acide conduit à la forme cyclique γ-méthoxylactonique. Lorsque $R_1 = R_2 = C_6H_5$ l'hydroxylactone se transpose en milieu acide ou sous l'action de la morpholine, pour conduire à un isomère de type éther d'énol.

Au cours de précédentes études, portant sur des acides γ-aldéhydes succiniques disubstitués en position α de la fonction acide, nous avons montré que la gem-disubstitution stabilisait fortement la forme tautomère cyclique hydroxylactonique [(1), (2), (3)] et incidemment constaté que la littérature ne signalait pas l'isolement de leurs isomères β-substitués. Nous indiquons dans cette Note une voie d'accès à cette nouvelle série. Les premiers résultats montrent que la position β de la gem-disubstitution provoque des différences notables de comportement par rapport à la série α, pouvant aller jusqu'à un réarrangement de squelette hydrocarboné, non constaté en série α.

1. Synthèses. — Les aldéhydes du type **1** peuvent dans certains cas être alkylés au carbone lorsqu'ils sont traités par un halogénure d'alkyle en présence de soude et d'ions tétrabutylammonium (4). L'action selon cette nouvelle technique du chloracétate d'éthyle sur les énolates issus des aldéhydes **1** (pour $R_1 = C_6H_5$ et $R_2 = CH_3$ ou C_6H_5) conduit uniquement aux dérivés O-alkylés **2** avec de faibles rendements (schéma I).

$$\text{(I)}\quad (R_1)(R_2)CH\text{-}CHO + ClCH_2CO_2R_3 \xrightarrow[Bu_4N^+I^-]{NaOH} (R_1)(R_2)C=C(H)OCH_2CO_2R_3$$

1 → **2**

Une autre voie d'accès aux aldéhydes trisubstitués consiste en l'alkylation d'énamines dérivées d'aldéhydes disubstitués (5). La condensation du bromacétate d'éthyle sur les énamines **3** fournit les esters γ-iminiums **4** avec des rendements acceptables, à condition de choisir convenablement l'amine secondaire cyclique, le solvant et la température de réaction (schéma II).

$$\text{(II)}\quad (R_1)(R_2)C=CHN\bigcirc \xrightarrow[DMF,\ KI]{BrCH_2CO_2C_2H_5} (R_1)(R_2)C(CH=\overset{+}{N}\bigcirc)(CH_2CO_2C_2H_5),\ X^-$$

3 → **4**

Ces derniers libèrent par hydrolyse les acides γ-aldéhydes **5**. Dans le cas particulier où $R_1 = R_2 = C_6H_5$, l'acide-aldéhyde est accompagné d'un isomère à structure éther d'énol **6** établie par comparaison avec l'acide obtenu à partir du schéma I et confirmée par les méthodes spectrales usuelles (infrarouge, ultraviolet, RMN, spectrographie de masse). Les résultats indiqués plus loin montrent l'extrême sensibilité de l'acide-

aldéhyde **5** ($R_1 = R_2 = C_6H_5$) vis-à-vis d'agents chimiques variés, conduisant à la formation partielle du dérivé transposé **6**.

2. Isomérie cycle-chaîne des acides-aldéhydes **5** et de leur forme estérifiée. — Comme leurs isomères α-substitués, les acides-aldéhydes β substitués **5** existent essentiellement sous la forme hydroxylactonique **7**.

(III)

En effet, en spectrographie infrarouge, on n'observe que la bande carbonyle de type γ-lactonique vers 1 780 cm^{-1}, et une bande OH de type alcool, vers 3 350 cm^{-1}. La RMN confirme l'existence de la forme cyclique **7** et ne décèle pas la présence de l'isomère **5**. Pour $R_1 \neq R_2$ ($R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$) le spectre de RMN montre l'existence des deux stéréoisomères prévisibles de l'hydroxylactone **7** (δ CH_3 : *s* à 1,39 et $1{,}44.10^{-6}$ dans $CDCl_3$ avec le TMS comme référence interne). Cependant l'équilibre (III) a une existence réelle : le diazométhane agit en effet uniquement sur la forme ouverte **5**, présente en quantité non décelable par les moyens physiques à notre disposition et déplace totalement l'équilibre pour former l'ester-aldéhyde **8**.

La forme isomère **9** des esters-aldéhydes **8** est obtenue instantanément par action du méthanol acide (N/10 ou N/20 en HCl sec) sur les hydroxylactones **7** (deux stéréoisomères pour $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$; RMN, δ OCH_3 : *s* à 3,44 et $3{,}67.10^{-6}$; solvant $CDCl_3$; référence interne TMS). Une action prolongée donne des résultats complexes : pour $R_1 = R_2 = CH_3$ ou C_6H_5, l'ester-aldéhyde **8** accompagne la γ-alcoxylactone **9** et pour $R_1 = R_2 = C_6H_5$, il se forme en outre l'ester transposé **2** ($R_3 = CH_3$).

La morpholine distingue également l'hydroxylactone **7** lorsque $R_1 = R_2 = C_6H_5$: dans ce cas en effet, une transposition conduit au sel de morpholinium **10** de la forme éther d'énol.

Par contre, pour $R_1 = CH_3$ et $R_2 = C_6H_5$, l'hydroxylactone **7** fournit, comme en série α, la morpholinolactone **11**, à l'exclusion de tout produit transposé.

Les résultats précédents, outre qu'ils montrent une grande aptitude à l'ouverture du cycle γ-hydroxylactonique dans cette nouvelle série β, β-gem-disubstituée, révèlent le comportement très particulier et inattendu de l'hydroxylactone β, β-diphénylée **7** ($R_1 = R_2 = C_6H_5$) : son ouverture s'accompagne d'une transposition conduisant à un isomère de structure éther d'énol.

$(C_6H_5)_2C{=}CH{-}OCH_2CO_2^-$, $\overset{+}{H_2}N$(morpholine)

10

11

Le tableau résume les caractéristiques des principaux produits isolés au cours de la présente étude.

TABLEAU

Composé	R_1	R_2	Formule	É (°C/mm Hg) ou F (°C)
γ-hydroxylactones **7**........	CH_3	CH_3	$C_6H_{10}O_3$	$É_3$ 108-110
	C_6H_5	CH_3	$C_{11}H_{12}O_3$	F 131
	C_6H_5	C_6H_5	$C_{16}H_{14}O_3$	F 141
Esters γ-aldéhydes **8**.......	CH_3	CH_3	$C_7H_{12}O_3$	$É_{13}$ 78-80
	C_6H_5	CH_3	$C_{12}H_{14}O_3$	$É_2$ 115-118
	C_6H_5	C_6H_5	$C_{17}H_{16}O_3$	F 76
Méthoxylactones **9**.........	CH_3	CH_3	$C_7H_{12}O_3$	$É_{13}$ 96-98
	C_6H_5	CH_3	$C_{12}H_{14}O_3$	$É_2$ 140
	C_6H_5	C_6H_5	$C_{17}H_{16}O_3$	Liq. (*)
Acides **6**..................	C_6H_5	CH_3	$C_{11}H_{12}O_3$	F 142
	C_6H_5	C_6H_5	$C_{16}H_{14}O_3$	F 135
Morpholinolactone **11**......	C_6H_5	CH_3	$C_{15}H_{19}NO_3$	F 145

(*) Non distillable. Présence de l'isomère **2** détectée par RMN.

(*) Séance du 28 janvier 1974.

(1) H. des Abbayes, *Bull. Soc. chim Fr.*, 1970, p. 3671.

(2) H. des Abbayes, F. Salmon-Legagneur et C. Neveu, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 302 et 274, série C, 1972, p. 1950.

(3) H. des Abbayes, C. Neveu et F. Salmon-Legagneur, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2686.

(4) H. K. Diefel et K. C. Brannock, *Tetr. Lett.*, 1973, p. 1273.

(5) G. Opitz, H. Hellmann, H. Mildenberger et H. Surh, *Ann. Chem.*, 649, 1961, p. 36.

Département de Physique cristalline et Chimie structurale, Université de Rennes, avenue du Général-Leclerc, 35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de cyanométhyl-7 β stéroïdes.* Note (*) de MM. **Ton That Thang** et **François Winternitz**, transmise par M. Max Mousseron.

La préparation de l'androstadiène-4.9 (11) cyanométhyl-7 dione-3.17 à partir de l'adrénostérone est décrite. La principale étape dans cette synthèse est la réaction d'un dérivé bromo-7 stéroïde avec le cyanacétate d'éthyle en présence de carbonate de potassium.

Dans le cadre de nos recherches, nous sommes intéressés par l'introduction d'un cyanométhyle au niveau du carbone C_7 du noyau stéroïde. Selon Bose et Dahill ([1]), la réaction de Wittig, utilisant le cyanométhylphosphonate de diéthyle en présence d'hydrure ou d'amidure de sodium, sur un cétostéroïde constitue une excellente voie d'accès aux nitriles α, β-insaturés au niveau des C_3, C_{17} et C_{20}. Une amélioration ultérieure de cette réaction [([2]), ([3])] permet d'introduire le groupement cyanométhyle dans tous les cétostéroïdes, à l'exception cependant des positions C_1, C_{11}, C_{16}.

Malheureusement, des difficultés rencontrées lors de la préparation d'un céto-7 stéroïde à partir de l'adrénostérone ne nous ont pas permis d'exploiter cette réaction. Nous avons donc synthétisé l'androstadiène-4,9 (11) cyanométhyl-7 dione-3.17 selon le schéma suivant :

2a R:H R':OH
2b R:H R':O-CHO
2c RR':O

4a R=H R'=OH
4b RR':O

L'adrénostérone de départ **1** d'abord protégée en C_3 et C_{17} par blocage sous forme d'éthylène-dioxy est soumise à la réduction par le sodium de la cétone en C_{11} en alcool équatorial 11 α **2** *a*. La bromuration par le N-bromosuccinimide, plus efficace après blocage de l'alcool 11 α sous forme de formiate **2** *b*, permet l'introduction de l'halogène en position allylique C_7. Le dérivé bromé est traité directement par le cyanoacétate d'éthyle

dans l'acétone en présence de carbonate de potassium pour donner l'ester cyané **3**. Le spectre de masse de **3** présente le pic moléculaire à *m/e* 529 avec une fragmentation principale ($M^+ - 112$) correspondant à la perte de l'ion cyanoacétate d'éthyle. Le spectre infrarouge montre la présence d'un groupement nitrile à 2 250 cm^{-1} et de deux carbonyles à 1 740 et 1 710 cm^{-1}. Une hydrolyse décarboxylante de **3** par la potasse dans l'éthylène-glycol conduit au dérivé cyanométhylé **4**, F 209-210°C, $[\alpha]_D - 17°$ (c = 1,3, $CHCl_3$). La déshydratation de **4** effectuée en présence d'oxychlorure de phosphore aboutit à l'éthylène-dioxy-3.17 cyanométhyl-7 androstadiène-5.9 (11) **5**, F 212-215°C, $[\alpha]_D + 18°$ (c = 1, $CHCl_3$), M^+ = 411. Enfin le clivage des cétals en C_3 et C_{17} de **5** par l'acide acétique aqueux (50 %) conduit à l'androstadiène-4,9 (11) cyanométhyl-7 dione-3.17 **6**, F 207-209°C, $[\alpha]_D + 159°$ (c = 1, $CHCl_3$), M^+ = 323. En infrarouge, on observe les bandes à 2 240 cm^{-1} (CN), 1 745 et 1 680 cm^{-1} (CO en C_{17} et C_3) et 1 616 cm^{-1} ($-C_4=C-$). De la même façon la décétalisation de **4** permet l'obtention de l'androstène-4 hydroxy-11 α cyanométhyl-7 dione-3.17 **4** *a*, F 183-184°C, $[\alpha]_D + 88°$ (c = 0,5, $CHCl_3$), M^+ = 341. L'oxydation chromique de **4** *a* en présence de pyridine conduit à l'androstène-4 cyanométhyl-7 trione-3.11.17 **4** *b*, F 189-191°C, $[\alpha]_D + 200°$, M^+ = 339. Notons que ces deux derniers composés (**4** *a* et **4** *b*) peuvent être préparés directement à partir des cétals **2** *a* et **2** *c* respectivement, par les mêmes réactions mais le rendement est nettement plus faible.

La suite de la synthèse consiste en une aromatisation du noyau A du cyanométhyl-7 stéroïde **6** : l'action de la dichlorodicyanobenzoquinone (DDQ) sur **6** dans le dioxanne à reflux pendant 20 h permet l'obtention de l'androstatriène-1.4.9 (11) cyanométhyl-7 dione-3.17 **7**, F 254-256°C, $[\alpha]_D + 23°$ (c = 0,5, $CHCl_3$), M^+ = 321. En spectre de RMN, les protons H_1 et H_2 se présentent sous forme de deux doublets centrés respectivement à 430 et 379 c/s; un singulet large à 355 c/s étant attribué au proton H_4 et un multiplet centré à 343 c/s au proton H_{11}. L'aromatisation du noyau A avec expulsion du méthyle angulaire en C_{19} est effectuée selon la méthode de Tsuda [4]. Le composé **7** traité par le zinc en présence de pyridine à 120°C conduit à l'estratétraène-1.3.5 (10), 9 (11) hydroxy-3 cyanométhyl-7 dione-3.17 **8**, F 178-180°C, $[\alpha]_D + 257°$ (c = 0,6, $CHCl_3$), M^+ = 307. Toutes les données spectrales (infrarouge, ultraviolet, RMN) sont en accord avec la structure des produits synthétisés. Notons enfin, que l'étude de la RMN du ^{13}C de **4** montre que la chaîne cyanométhyle possède la conformation β.

(*) Séance du 28 janvier 1974.

(1) A. K. Bose et R. T. Dahill, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 505.

(2) A. K. Bose et R. M. Ramer, *Steroids*, 11, 1968, p. 27.

(3) R. Greenwald, M. Chaykovsky et E. J. Corey, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1128.

(4) K. Tsuda, E. Ohki et S. Nozoe, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 786.

E. N. S. C. M.
8, *rue de l'École Normale*,
34075 *Montpellier*.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Cinétique de la chaîne linéaire d'Ising et absorption ultrasonore des solutions de polypeptides.* Note (*) de M. **Roger Cerf**, présentée par M. René Lucas.

La cinétique d'une chaîne linéaire d'Ising est étudiée dans un cas plus général que celui traité par Schwarz. Des termes nouveaux sont obtenus dans l'expression de l'absorption ultrasonore associée à la transconformation hélice-pelote des polypeptides. On peut expliquer ainsi certaines mesures récentes; les mécanismes moléculaires responsables des effets observés sont discutés.

Il est bien connu que diverses fonctions biologiques des acides nucléiques et des protéines sont contrôlées par leurs conformations, et que ces dernières sont sensibles à des influences extérieures minimes. Cette sensibilité résulte du caractère coopératif des modifications conformationnelles élémentaires, et confère un intérêt particulier aux études cinétiques fondées sur des modèles coopératifs simples.

Le modèle d'Ising, conçu pour décrire des propriétés magnétiques, consiste en une chaîne linéaire d'éléments qui interagissent entre voisins et dont le spin est orienté dans l'une ou l'autre des deux directions opposées. L'étude cinétique est *a priori* compliquée, du fait qu'une chaîne de N éléments présente 2^N états.

La condition de *fermeture aux triplets*, d'après laquelle hors d'équilibre la probabilité d'un état s'exprime uniquement en fonction de probabilités de doublets et de triplets, permet de simplifier le traitement ([1]). Cette condition n'est pas rigoureuse, mais semble constituer une excellente approximation ([2]).

Pour une chaîne infinie elle permet de réduire le problème cinétique à la résolution d'un système de quatre équations [([1]), ([3])] pour les probabilités p_1 (B), p_2 (AB), p_3 (ABA), p_4 (BAB), où A et B désignent les deux états possibles d'un élément de la chaîne. Cette théorie s'applique en particulier à la transition hélice-pelote des polypeptides; d'après Schwarz [([3]), ([4])], parmi les quatre temps de relaxation du système, seul le plus long τ_1 conduit à une absorption ultrasonore α observable, celle-ci étant de plus maximale à mi-transition [hélicité $\theta = p\,(B) = 0{,}5$].

Toutefois, avec Michels, nous avons observé pour deux acides poly-L-glutamique (APLG) que la contribution conformationnelle à l'absorption ultrasonore est maximale à $\theta > 0{,}5$ ([5]), autrement dit que le pic d'absorption est déplacé. En outre, les mesures montrent l'existence d'un spectre de relaxation au lieu d'une relaxation unique ([5]).

Un raisonnement simple ([6]) indique que la première des observations précédentes peut s'expliquer par une contribution à l'absorption α des fluctuations du nombre moyen de séquences ininterrompues A ou B (pelote ou hélice) par chaîne. On reprend ici la question en partant du modèle d'Ising.

Si l'on introduit les déviations petites $x_i = p_i - p_i^0$ (i = 1, 2, 3, 4) des probabilités p_i par rapport à des valeurs de référence fixes p_i^0, ainsi que les valeurs d'équilibre $\bar{x}_i$ des x_i à l'instant t, les équations pour les x_i sont linéaires ([3]). En notation matricielle :

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{A}(\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}). \qquad (1)$$

D'après la thermodynamique des processus irréversibles, moyennant des conditions très générales, la matrice **A** associée à une « relaxation chimique » décrite par une équation (1) est symétrisable, donc diagonalisable; en outre, les valeurs propres de **A**, $\lambda_r = -\tau_r^{-1}$ où les τ_r sont les temps de relaxation, sont négatives.

1. REMARQUE SUR LA RELAXATION CHIMIQUE. — D'après les publications classiques, pour déterminer les amplitudes de relaxation, il faut construire les matrices qui diagonalisent **A**. En fait, les vecteurs propres droits et gauches de toute matrice diagonalisable peuvent être biorthonormalisés, et cette condition fournit directement les expressions explicites suivantes des amplitudes.

a. Retour à l'équilibre après une perturbation à $t = 0$. — On prend le nouvel équilibre comme référence ($\bar{x}_i = 0$); pour $t \geqq 0$ la déviation δZ de la grandeur mesurée s'écrit :

$$\delta Z = \sum_r \left(\sum_i A_r^{li} \frac{\partial Z}{\partial x_i}\bigg|_0 \right) \left(\sum_j \tilde{A}_r^{mj} \mathring{x}_j \right) \left(\sum_k A_r^{lk} \tilde{A}_r^{mk} \right)^{-1} \exp - \frac{t}{\tau_r}. \tag{2}$$

Les A_r^{li} et $\tilde{A}_r^{mj}$ (où l'on peut choisir l et m) sont les cofacteurs des déterminants $|\mathbf{A} - \lambda_r \mathbf{1}|$ et de leurs transposés; les dérivées $\partial Z/\partial x_i|_0$ sont prises à $x_i = 0$, et les $\mathring{x}_j$ sont les valeurs des x_j à $t = 0$.

b. Perturbation sinusoïdale. — A titre d'exemple, on calcule l'absorption des ultrasons en solution aqueuse; on suppose que la variation infinitésimale de l'unité de volume associée aux variations infinitésimales des x_i à pression P et entropie S constantes est

$$dV = c \sum_i \delta V_i \, dx_i, \tag{3}$$

où c est la concentration en moles de monomères par unité de volume. On a

$$\frac{\alpha\lambda}{\pi} = - c \rho v^2 \sum_r \left(\sum_i A_r^{li} \delta V_i \right) \left(\sum_j \tilde{A}_r^{mj} \frac{\partial \bar{x}_j}{\partial P}\bigg|_S \right) \left(\sum_k A_r^{lk} \tilde{A}_r^{mk} \right)^{-1} \frac{\omega \tau_r}{1 + \omega^2 \tau_r^2}, \tag{4}$$

où ρ désigne la masse spécifique du milieu, ω la fréquence circulaire, λ la longueur d'onde et v la vitesse de propagation des ultrasons.

2. CINÉTIQUE DU MODÈLE D'ISING. — Schwarz ([4]) considère le seul changement de volume par mole de chaînon $\delta V_1 = \delta V$ associé à la croissance d'une séquence ordonnée. On associera ici une variation moyenne de volume par mole de polymère $\overline{\Delta V} = -2\,\delta V_2$ à la perte d'une séquence désordonnée à hélicité θ constante. A la formation d'un noyau ordonné est associé le changement de volume $-\alpha \overline{\Delta V}$; $-\varepsilon < \alpha < 1$; $0 < \varepsilon \ll 1$. On obtient ainsi, à l'aide de (4), lorsque la chaîne est très longue et la coopérativité élevée, l'expression suivante du terme $(\alpha\lambda)_1$ associé au temps de relaxation le plus long τ_1 :

$$\frac{(\alpha\lambda)_1}{\pi} = \frac{c \rho v^2}{RT} \left[(\delta V)^2 \frac{\partial \theta}{\partial \ln s} - (1 + 2\alpha) N^{-1} \delta V \overline{\Delta V} \frac{\partial \nu}{\partial \ln s} + \ldots \right] \frac{\omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2}, \tag{5}$$

où ν désigne le nombre moyen de séquences ordonnées par chaîne; s est la constante d'équilibre dans la croissance d'une séquence ordonnée. Le crochet dans (5) doit être > 0. Lorsque le deuxième terme l'est aussi, ce qui est le cas au voisinage du pic

d'absorption dans les conditions expérimentales envisagées ici, on peut considérer que $(\alpha\lambda)_1$ est la somme du terme de Schwarz proportionnel à $(\delta V)^2 (\partial\theta/\partial \ln s)$ et d'un terme dû aux fluctuations de ν, proportionnel comme prévu [6] à $-N^{-1}\,\delta V\,\overline{\Delta V}\,(\partial\nu/\partial \ln s)$.

La valeur θ_m de l'hélicité pour laquelle $(\alpha\lambda)_1$ est maximal dépend de la fréquence. On a

$$\theta_m = 0{,}5 + \frac{1+2\alpha}{\beta}\sigma^{1/2}\frac{(\overline{\Delta V})_m}{\delta V}, \qquad (6)$$

avec : $\beta = 20$ pour $\omega\tau_1 \ll 1$; $\beta = 12$ pour $\omega\tau_1 = 1$; $\beta = 4$ pour $\omega\tau_1 \gg 1$; σ désigne le coefficient de nucléation, et $(\overline{\Delta V})_m$ la valeur de $\overline{\Delta V}$ pour $\theta = \theta_m$. Il n'a pas été tenu compte d'une éventuelle variation de $\overline{\Delta V}$ avec θ au voisinage de $\theta = \theta_m$.

Il est à prévoir que l'effet des fluctuations de ν est d'autant plus important que la chaîne est courte. Par exemple, pour θ voisin de θ_m un APLG de masse moléculaire $M = 90\,000$ comporte environ 20 séquences hélicoïdales, tandis qu'un APLG de masse 12 000 n'en comporte en moyenne que 2,5. Il en résulte que $|\overline{\Delta V}|$ doit être d'autant plus grand que M est petit.

Bien que les calculs conduisant à (5) et (6) ne soient en principe valables que pour M très grand, nous admettrons qu'il est encore possible d'utiliser ces expressions pour $M = 12\,000$. Cela revient à admettre que, dans le domaine de variation de M envisagé, l'effet principal d'une diminution de M est d'accroître $|\overline{\Delta V}|$.

D'après les mesures de Barksdale et Stuehr [7], aux fréquences supérieures à 1 MHz on a $\omega\tau_1 \gg 1$; pour $M = 12\,000$ on prendra par exemple $N^{-1}\,\overline{\Delta V}/\delta V = 0{,}1$ [8] et $\alpha = 0{,}25$; avec $\sigma = 5.10^{-3}$ l'équation (6) donne alors $\theta_m = 0{,}75$, tandis que les mesures ont fourni $0{,}7 < \theta_m < 0{,}85$ [5].

On sait que pour l'APLG δV est positif et de l'ordre de 1 cm^3/mole. Deux mécanismes peuvent fournir une contribution positive à $\overline{\Delta V}$, supérieure à δV. En effet, la perte d'une séquence désordonnée à θ constant entraîne une augmentation de la longueur et par suite du repliement des séquences désordonnées restantes. Ceci favorise la formation de liaisons-hydrogène de groupes γ-carboxyliques avec d'autres, ou avec des groupes de la chaîne principale, et diminue l'effet électrostrictif des carboxyles. En outre, la formation d'interactions hydrophobes entre groupes non polaires des chaînes latérales est également favorisée.

L'effet des fluctuations du nombre de séquences ininterrompues constitue donc une explication plausible du déplacement du pic d'absorption ultrasonore. Par ailleurs, l'observation d'un spectre de relaxation au lieu d'une relaxation unique, peut résulter soit d'interactions entre éléments plus éloignés que les voisins, soit d'une contribution de la relaxation associée au deuxième temps τ_2.

Des forces responsables de la stabilité des protéines et de leurs transitions conformationnelles interviennent dans les mécanismes précédents. Les ultrasons semblent ainsi permettre, au moins dans les conditions expérimentales envisagées, une approche cinétique de l'étude de ces forces.

(*) Séance du 4 février 1974.

(1) G. Schwarz, *Ber. Bunsengesell. Phys. Chem.*, 75, 1971, p. 40.
(2) A. Silberberg et R. Simha, *Macromolecules*, 5, 1972, p. 332.
(3) G. Schwarz, *J. Theoret. Biol.*, 36, 1972, p. 569.
(4) G. Schwarz, *Ber. Bunsengesell. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 843.
(5) B. Michels et R. Cerf, *Comptes rendus*, 274, série D, 1972, p. 1096.
(6) R. Cerf, Suppl. *J. Phys.*, 33, C 6, 1972, p. 99.
(7) A. Barksdale et J. Stuehr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 3334.

(8) $N^{-1}\,\overline{\Delta V}/\delta V$ est le rapport de changements de volumes rapportés l'un et l'autre à une mole de monomère.

Laboratoire d'Acoustique moléculaire,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Université Louis Pasteur,
Institut de Physique,
4, *rue Blaise-Pascal,*
67070 *Strasbourg-Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de la sulfuration du trioxyde de molybdène pulvérulent, massique et monocristallin par le sulfure d'hydrogène.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Gautherin** et **Jean-Claude Colson**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'action du sulfure d'hydrogène sur le trioxyde de molybdène poly et monocristallin conduit à la formation de deux phases : le dioxyde de molybdène MoO_2 et le disulfure MoS_2. La vitesse d'épaississement de la couche mixte suit une loi parabolique qui traduit une diffusion des gaz réactionnels suivant des trajets parallèles aux plans [100] fixés par la structure cristalline du trioxyde initial.

L'étude de la sulfuration des oxydes métalliques par le sulfure d'hydrogène a retenu notre attention tant en ce qui concerne l'aspect fondamental de ces réactions qui mettent en jeu un gaz réducteur et sulfurant qu'en raison de l'importance que revêt la sulfuration par les composés du soufre, des oxydes protecteurs des matériaux métalliques. Le présent travail fait suite à celui réalisé sur l'oxyde de tungstène WO_3 ([1]).

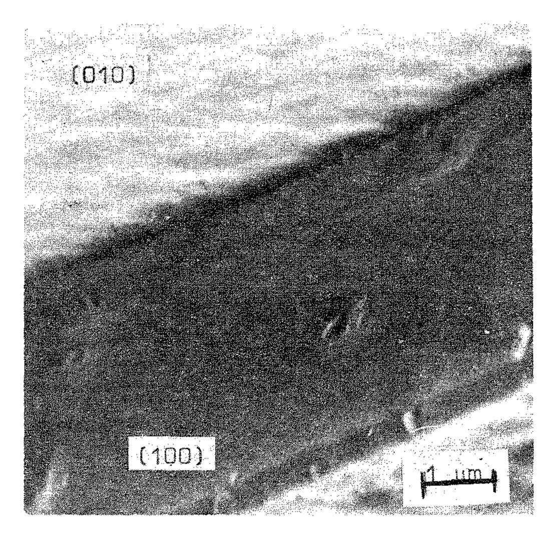


Fig. 1. — MoO_3 sulfuré 1 mn.
Face latérale [100] non attaquée; face supérieure [010] sulfurée.

Les moyens expérimentaux mis en œuvre ont été la thermogravimétrie, l'analyse chimique et radiocristallographique par diffraction de rayons X et d'électrons rapides par réflexion, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie X.

Les échantillons étudiés de pureté 99,99 % sont soit constitués de fines aiguilles (A), soit massiques (B) préparés par fusion et trempe en enceinte scellée, soit monocristallins (C) obtenus par transport de l'oxyde sous oxygène dans un gradient thermique suivant le protocole donné par O. Bertrand [([2]), ([3])].

Le trioxyde est de structure orthorhombique (a = 3,95 Å, b = 13,86 Å, c = 3,7045 Å). La direction de croissance des échantillons monocristallins est l'axe C. Les grandes faces latérales sont d'orientation [010].

L'ensemble des analyses X, par diffraction d'électrons complété par une analyse élémentaire des éléments de surface par spectroscopie X permet de conclure à tous les stades de la réaction à la présence de MoO_2 toujours bien cristallisé et MoS_2 dont l'état de cristallisation croît avec l'avancement global de la transformation.

Du point de vue morphologique, la couche formée est homogène non fissurée, et sur les monocristaux (C) elle se développe parallèlement aux faces du cristal initial. Le front de réaction progresse plus rapidement dans la direction [010] que dans la direction [100] (*fig.* 1), résultat qui est à rapprocher de ceux de O. Bertrand et L.-C. Dufour ([3]) dans le

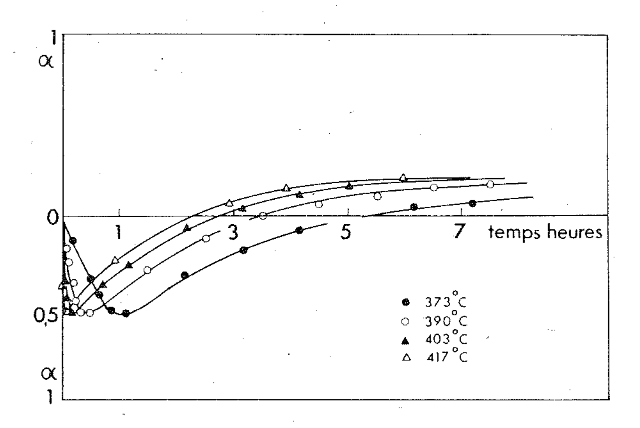


Fig. 2. — Courbes globales de variation de masse.
α donné par rapport au trioxyde transformé en dioxyde ou en disulfure.

cas de la réduction de MoO_3 en MoO_2 par l'hydrogène. La morphologie de la surface aux premiers instants de la sulfuration indique que la réaction est homogène en tous points. La surface présente des ondulations qui demeurent pendant l'épaississement de la couche.

Le tracé des thermogrammes à différentes températures et pressions ($5 < P < 50$ Torr) ($370 < T < 450$°C) révèle que, quel que soit l'échantillon (A, B, C), on observe une perte de masse suivie d'une augmentation, le point de rebroussement se situant toujours au même degré d'avancement de la réaction (*fig.* 2).

Les courbes ne possèdent aucune relation d'affinité orthogonale et l'énergie d'activation évolue de 60 à 0 kcal en fonction du taux de transformation. On voit que la réaction se bloque alors qu'il reste un mélange de MoS_2 et MoO_2 en proportions approximativement égales. Ces résultats suggèrent l'existence d'au moins deux réactions qui n'interviennent pas constamment de la même façon pour fixer la vitesse globale de la transformation.

Par contre la vitesse d'épaississement de la couche mixte suivant un plan parallèle à la face [010], déterminée à partir d'observations au microscope électronique à balayage sur les petits monocristaux (C) partiellement sulfurés et brisés suivant le plan [001], suit

la loi parabolique classique ce qui montre qu'un processus unique règle probablement toutes les réactions correspondant à la formation de MoO_2 et MoS_2 et explique l'invariance du point de rebroussement qui ne peut se justifier que dans l'hypothèse d'une réaction avec augmentation de masse (sulfuration) et d'une réaction avec perte de masse (réduction) activées de la même façon et réglées par la même loi de pression.

L'analyse chimique jointe aux résultats précédemment décrits a permis de tracer les courbes d'évolution de chaque phase (*fig.* 3). Compte tenu de l'ensemble de ces résultats on peut proposer le mécanisme suivant :

a. Réduction de MoO_3 *en* MoO_2 *suivant les mécanismes proposés par O. Bertrand* [3] *avec déplacement d'un front de réaction remarqué en sulfuration comme en réduction.* — Les gaz réagissants et formés (H_2O, Sn) diffusent à travers les lacunes entre blocs d'octa-

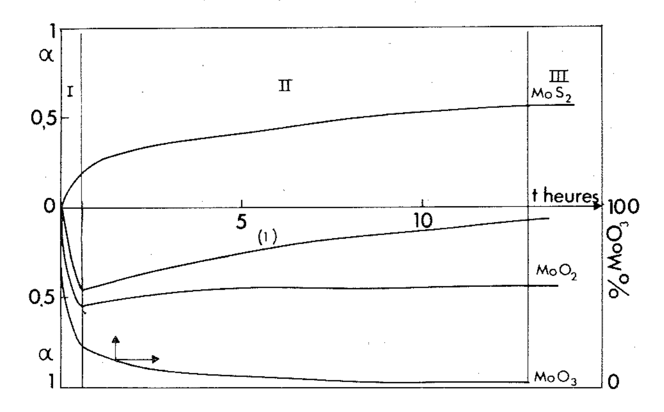


Fig. 3. — Évolution de chacune des phases présentes.
(1) courbe globale de variation de masse. T = 426°C; P_{H_2S} = 15 Torr.

èdres [4] agrandies par la réduction (Δ = 0,625), l'hétérogénéité d'attaque entre les faces compactes [100] et lacunaires en tétraèdres étant caractéristique de cette étape. Avec le sulfure d'hydrogène, l'agent réducteur serait l'hydrogène dissocié au niveau du front de réaction (domaines I et II, *fig.* 3).

b. Sulfuration de MoO_2 *en* MoS_2 *accompagnée d'expansion* (Δ = 1,69). — Réaction que nous avons étudiée séparément sur monocristaux préparés par transport à l'iode. Cette réaction est lente aux températures envisagées et se bloque étant donné la lenteur de la diffusion dans la couche de sulfure MoS_2 parfaitement compacte et protectrice, ce qui vérifie bien l'influence des contraintes mécaniques sur la morphologie du sulfure obtenu comparativement à celle observée sur le molybdène (Δ = 3,54) [5].

Le point de rebroussement des courbes globales de variation de masse correspond à l'égalisation des vitesses de réaction, de réduction et de sulfuration provoquée par l'évolution des surfaces d'extension de celles-ci (domaines I et II, *fig.* 3).

Dans tous les cas, le processus qui fixe la vitesse globale de réaction et la vitesse de chaque réaction individuelle est la vitesse de diffusion des gaz (H_2S, H_2O, Sn) suivant des trajets parallèles aux plans [100].

La réaction se bloque lorsque le départ de vapeur d'eau ne crée plus de contraintes suffisantes pour maintenir ouvertes les porosités. La sulfuration de MoO_2 seule à intervenir dans le domaine III (*fig.* 3) provoque l'obturation des porosités et l'arrêt de l'évolution du système.

La formation de phases intermédiaires de type MoO_xS_y envisagée par Colleuille (6) n'est jamais mise en évidence.

(*) Séance du 4 février 1974.

(1) F. Le Boete et J. C. Colson, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2142.
(2) O. Bertrand, *Thèse de Chimie physique*, Dijon, 1971 (à paraître).
(3) O. Bertrand et L.-C. Dufour, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 315.
(4) A. Bursill, *Proc. Roy. Soc.*, 311 A, 1969, p. 267.
(5) F. Le Boete, C. Mathiron, S. Toesca, D. Delafosse et J. C. Colson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3869.
(6) Y. Colleuille, *Thèse Docteur-Ingénieur*, Lyon, 1955.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences Mirande,
21000 *Dijon.*

SPECTROGRAPHIE PHYSICOCHIMIQUE. – *Étude des spectres des fils explosés. Relation entre la largeur d'une raie d'absorption et la pression du gaz environnant.* Note (*) de MM. **Germain Pérarnau** et **Claude Triché**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'application de la théorie de Nusselt permet de trouver une relation entre la largeur d'une raie et la pression du gaz environnant ($d = \text{Cte}\, p^{2\gamma}$).

Une première étude qualitative ([1]) nous a montré que la largeur des raies d'absorption émises par un plasma provenant de l'explosion d'un fil métallique, est d'autant plus grande que la pression ambiante est plus élevée. Dans la présente étude nous recherchons une relation quantitative.

On utilise une batterie de condensateurs de 2 mF sous une tension de 800 V. L'explosion du fil est effectuée dans un vase à réaction fermé avec fenêtre en quartz. Dans toutes les expériences le fil utilisé (en cuivre) a un diamètre de 0,2 mm et une longueur de 40 mm. Pour toutes les pressions utilisées, le temps de décharge est le même (200 µs). La mesure de la largeur des raies d'absorption 3 247,54 et 3 273,96 Å (Cu I), en fonction de la pression du gaz (argon ou azote) nous a fourni les résultats suivants :

Pression (Torr)	$d\lambda$ de 3 247,54 Å	$d\lambda$ de 3 273,96 Å
100	0,31 Å	0,25 Å
400	1,26 »	1 »
760	2,10 »	1,41 »

La température de la décharge a été mesurée à l'aide du rapport d'intensité de deux raies du cuivre peu réabsorbables (2 997,36 et 3 010,8 Å), pour une pression du gaz environnant de 760 Torr. Elle est de 4 500 K, quelle que soit la nature du gaz. [Nous admettons avec J. D. Cobine ([2]) et W. Elenbaas ([3]) l'existence d'un équilibre thermodynamique local dans un plasma dont la pression est supérieure à 100 Torr.]

D'après le tableau, nous remarquons que :

1° la largeur croît avec la pression confirmant les résultats obtenus antérieurement;

2° la variation est la même pour l'argon et l'azote.

Nous avons été conduits à admettre ([4]) que parmi toutes les causes d'élargissement (résonance, effet Stark, etc.) c'est la première qui est la plus importante (cas d'un fil métallique pur). La largeur d est proportionnelle au nombre d'atomes par unité de volume. Si la nature et les dimensions du fil restent identiques pour toutes les expériences, le nombre total d'atomes métalliques N_0 reste constant. Si V est le volume de la décharge :

$$d = k\frac{N_0}{V}. \qquad (1)$$

Lorsque la pression diminue, le volume de la décharge augmente ([1]) et d'après la relation (1) la largeur diminue.

Nous allons tenter de relier directement la largeur de la raie à la pression initiale du gaz environnant. Nous utiliserons les hypothèses de C. G. Suits et H. Poritsky [([2]), ([5])] relatives aux échanges d'énergie entre la colonne de l'arc à haute pression et le gaz environnant : ils négligent les pertes par rayonnement et supposent que toute l'énergie est cédée

par conduction et convection, la décharge étant assimilée à un corps solide cylindrique chaud. Ils utilisent la relation de Nusselt établie pour représenter la perte de chaleur des cylindres chauds. La théorie ([5]) et l'étude expérimentale ([6]) montrent que le diamètre D de la colonne de l'arc est relié à la pression initiale p du gaz environnant :

$$\text{(2)} \qquad D = \text{Cte}\, p^{-\gamma},$$

γ est une constante qui dépend de la nature du gaz environnant et est théoriquement indépendante de l'intensité du courant passant dans le plasma. Pour l'azote, γ passe de 0,30 à 0,38 pour une intensité passant de 1 à 10 A.

Pour obtenir la relation (2), Suits et Poritsky ont posé $di = 0$ correspondant à l'intensité constante dans l'arc. Dans notre cas, le courant de décharge passe par un maximum pour lequel $di/dt = 0$ et nous admettrons que le spectre obtenu correspond principalement aux intensités les plus élevées, voisines de l'intensité maximale.

D'autre part, la forme de l'explosion d'un fil métallique peut être assimilée à un cylindre ([7]), et le volume de la décharge est

$$V = \left(\frac{D}{2}\right)^2 \pi H,$$

H, hauteur du cylindre, d'où

$$V = \text{Cte}\, p^{-2\gamma}.$$

Nous pouvons alors relier la largeur de la raie [relation (1)] à la pression initiale p de l'atmosphère ambiante :

$$d = \text{Cte}\, p^{2\gamma}.$$

Cette relation rend ainsi compte des résultats expérimentaux. A partir de ces derniers, on peut calculer les valeurs de γ aux deux longueurs d'onde 3 247,54 et 3 273,96 Å :

$$\gamma_{3247,54} = 0{,}46 \qquad \text{et} \qquad \gamma_{3273,96} = 0{,}42.$$

(*) Séance du 11 février 1974.

([1]) Cl. Triché et G. Pérarnau, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1025.
([2]) J. D. Cobine, *Gaseous Conductors*, Dover Publications, New York, 1958.
([3]) W. Elenbass, *The high pressure mercury vapour discharge*, North-Holland Publishing Company, 1951.
([4]) Cl. Triché, *Thèse*, Toulouse, 1971.
([5]) C. G. Suits et H. Poritsky, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 1184.
([6]) C. G. Suits, *J. Appl. Phys.*, 10, 1939, p. 730.
([7]) H. Bartels et J. Bortfeldt, *Exploding Wires* par W. G. Chace et H. K. Moore, Plenum Press, New York, 3, 1964, p. 13.

Laboratoire de Spectrographie et Métallurgie,
Université Paul Sabatier, Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

ÉLECTROCHIMIE. – *Étude expérimentale du système* H^+/H (Pt) *par les méthodes d'impulsion galvanostatique*. Note (*) de M. **Robert Durand**, transmise par M. Georges Chaudron.

La mesure de la résistance de polarisation R et de la capacité différentielle C d'une électrode H^+/H (Pt) au bout d'un temps de polarisation très court, quelques dizaines de nanosecondes, montre que R ne dépend pas de la concentration en acide de la solution et que, en faisant varier la tension d'équilibre E, à concentration en acide constante, il apparaît un ou plusieurs pics sur la courbe C (E).

L'utilisation de générateurs et d'oscilloscopes dont le temps de montée est de l'ordre de la nanoseconde, et l'emploi de microélectrodes et de circuits convenablement adaptés ([1]) nous permet de lire la réponse en tension d'une électrode, soumise à une simple impulsion galvanostatique, au bout d'un laps de temps très court : 5 à 10 ns; lorsqu'on applique une double impulsion ([2]) le palier de surtension est utilisable 20 à 60 ns après le début de la préimpulsion dont la durée est comprise entre 10 et 50 ns.

Nous avons déterminé, dans ces conditions, au moyen de ces méthodes, les valeurs de la capacité différentielle C et de la résistance de polarisation R d'une électrode H^+/H (Pt) au voisinage de l'équilibre; nous avons étudié la variation de ces valeurs avec le traitement de l'électrode, la concentration en acide de la solution, la nature de l'anion et la tension d'équilibre.

La plupart des études concernant le système H^+/H (Pt) ont été effectuées par mesure d'impédance [([3]), ([4]), ([5])]; seules certaines mesures publiées par Schuldiner et coll. [([6]), ([7])], utilisant les méthodes de simple impulsion et de charge rapide-décharge ont été réalisées dans des conditions comparables aux nôtres.

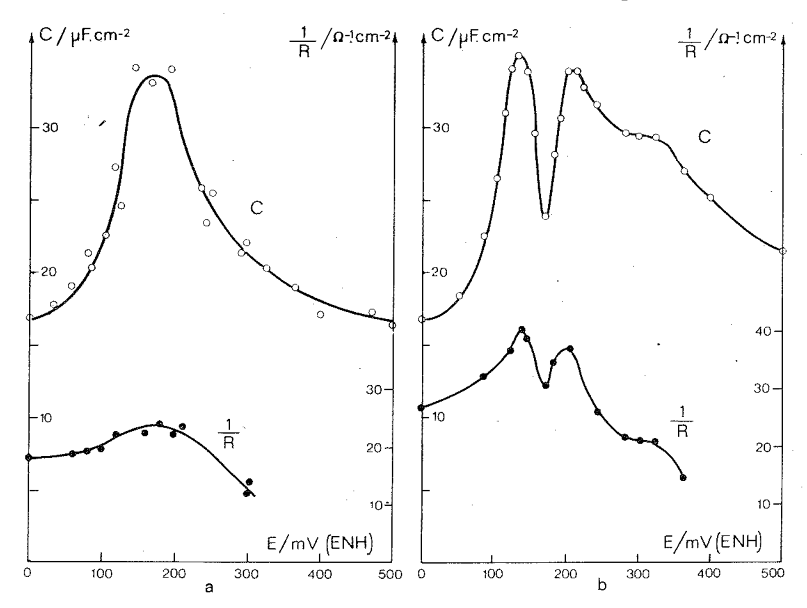
1. INFLUENCE DU TRAITEMENT DE L'ÉLECTRODE. — Nous déterminons l'aire réelle de l'électrode de platine, polycristalline, d'après la longueur de la zone oxygène de la courbe de charge anodique [([6]), ([8])], à la fin de chaque série de mesures. L'examen systématique de la forme de ces courbes, qui permet de déceler la présence d'impuretés adsorbées, nous a montré que le polissage mécanique de la surface doit être suivi, soit d'un dégraissage par le mélange sulfochromique froid, soit par un polissage électrochimique de finition, soit par un passage dans la flamme d'un chalumeau oxhydrique. L'électrode est alors introduite dans la solution (eau tétradistillée, additionnée d'acide « suprapur Merck »), qui est purifiée par préélectrolyse pendant 48 à 72 h sur platine platiné.

Dans les conditions optimales, nous obtenons, par exemple, en solution H_2SO_4 1 M, à 25°C et sous pression d'une atmosphère d'hydrogène, une valeur, stable pendant plusieurs dizaines de minutes, $C = 17\ \mu F.cm^{-2}$ (*fig. a* et *b*, $E = 0$) que l'électrode ait été activée ou non.

En revanche, la valeur de R dépend fortement de cette activation. Dans l'exemple cité, si l'électrode a été laissée à l'abandon ou portée à un potentiel ne dépassant pas 1 000 mV/ENH avant la mesure (électrode non activée) nous trouvons une valeur voisine de celle de Schuldiner ([6]), $R = 5,6.10^{-2}\ \Omega.cm^2$ [$1/R = 17,8\ \Omega^{-1}.cm^{-2}$ (*fig. a*),

RC = 950 ns] qui correspondrait à un courant d'échange $i_0 = 25{,}7 \times 1/R = 460\ mA.cm^{-2}$; si l'électrode a été portée quelques minutes à un potentiel de 1 500 à 1 600 mV/ENH [électrode activée [3]] nous obtenons une valeur également stable dans le temps, $R = 3{,}65.10^{-2}\ \Omega.cm^2$ [$1/R = 27{,}4\ \Omega^{-1}.cm^{-2}$ (*fig. b*), RC = 620 ns, $i_0 \simeq 700\ mA.cm^{-2}$]. Pour des états d'activation intermédiaires les valeurs de R mesurées sont comprises entre ces limites.

Comme la capacité ne dépend pas du traitement d'activation, celui-ci peut être caractérisé par la constante de temps τ = RC, indépendante de l'aire réelle, lue directement sur la courbe de décharge après application d'une impulsion brève.



Variations de la capacité C et de l'inverse de la résistance de polarisation 1/R, en fonction de la tension d'équilibre, d'une électrode de platine dans une solution H_2SO_4 1 M. (*a*) électrode non activée; (*b*) électrode activée.

2. Influence de la concentration en acide. — La lecture s'effectuant au bout de quelques nanosecondes, pour obtenir une précision de 2 à 3 % il faut veiller à ce que la chute ohmique ne soit pas très supérieure à la surtension [1]; nous nous sommes donc limités à l'étude de solutions concentrées (0,25 à 5 M) en acide fort (H_2SO_4, HCl).

Dans ce domaine la croissance de C avec la concentration reste faible (5 à 10 %).

La résistance de polarisation, mesurée par double impulsion, ne varie pas avec la concentration : cette invariance persiste pour des solutions plus diluées en acide (3.10^{-2} M à 1 M), contenant le sel de potassium correspondant, comme électrolyte support.

Nous avons observé qu'en revanche, en augmentant la durée de la préimpulsion (1 µs au lieu de 10 à 50 ns), il n'en est plus de même; la résistance de polarisation en solution H_2SO_4 0,25 M est presque deux fois plus grande que celle en solution H_2SO_4 1 M; ce dernier résultat est à rapprocher de ceux obtenus par Schuldiner [7].

3. Influence de la nature de l'anion. — Nous avons constaté que, toutes choses égales par ailleurs, les valeurs de C et 1/R croissent avec l'adsorption spécifique de l'anion, c'est-à-dire dans l'ordre suivant : ClO_4^-, HSO_4^-, Cl^-, Br^- ; lorsqu'on passe d'une solution sulfurique à une solution chlorhydrique, par exemple, l'augmentation de ces paramètres est voisine de 50 %.

4. Influence de la tension d'équilibre. — Pour faire varier la tension d'équilibre de l'électrode on utilise le mode opératoire précédemment décrit (9); les mesures ont été effectuées dans une solution H_2SO_4 1 M.

Dans la zone 0-500 mV (*fig.*), où le nombre de moles d'atomes d'hydrogène adsorbé par centimètre carré A_H varie, l'allure des courbes dépend du traitement subi par l'électrode : pour une électrode non activée (*fig. a*) on n'observe qu'un pic sur la courbe C (E), alors que pour une électrode activée (*fig. b*) il apparaît deux pics (à 100 et 200 mV) et un épaulement à 300 mV.

Par contre, que l'électrode soit activée ou non, lorsqu'on atteint 600 ou 700 mV ($A_H = 0$) les courbes C (E) présentent un palier pour une valeur de 17 $\mu F.cm^{-2}$ [(6), (9)], égale à celle obtenue (*fig. a* et *b*) à 0 mV (A_H maximal : H/Pt = 1); cette valeur de C est égale à la moitié de celle correspondant aux pics.

5. Discussion. — Bien que l'on ne puisse écarter l'intervention d'un couplage charge-transfert ou d'un phénomène de relaxation diélectrique dans la double couche, les résultats concernant la résistance de polarisation peuvent s'interpréter en considérant la réaction de transfert : $H_3O^+ + e^- \rightleftarrows H + H_2O$.

La non-variation avec la concentration suggère que, pendant la très faible durée de la mesure, seules sont mises en jeu, dans le transfert, des espèces ioniques adsorbées (10); l'existence de quelques ions H_3O^+ adsorbés, situés entre le plan externe de Helmholtz et le métal, a déjà été envisagée (11) pour expliquer l'influence de la nature des anions sur la cinétique de décharge de l'hydrogène.

L'influence de la tension d'équilibre semble traduire celle de l'adsorption des atomes H et dépend donc du type d'isotherme d'adsorption $A_H = f(E)$ à considérer : à une électrode non activée, de surface écrouie et non homogène, correspond une isotherme de Temkin, donc une très faible variation de 1/R entre 0 et 250 mV (4); à une électrode activée, dont la surface a été restructurée [(12), (13)], correspondent des isothermes de Langmuir distincts, donc l'existence de pics nettement caractérisés (3).

Les courbes C (E) montrent que la capacité mesurée par impulsion se comporte comme la somme d'un terme sensiblement constant (17 $\mu F.cm^{-2}$) et d'un terme qui suit qualitativement les mêmes variations que la capacité d'adsorption $-F(dA_H/dE)$, mesurée en basse fréquence (même position des pics); or on montre facilement (1) que celle-ci, relative à l'ensemble A_H d'atomes H totalement déchargés ne peut, en fait, intervenir. On peut attribuer au deuxième terme soit une signification cinétique si l'on suppose qu'une partie des H est à l'état d'adatomes susceptibles de participer à un échange très rapide avec les adions H_3O^+, soit une signification diélectrique : variation de la polarisation des dipôles Pt-H (donc de l'ionisation partielle des espèces H) ou réorientation des dipôles H_2O pendant la charge de la double couche.

(*) Séance du 4 février 1974.

([1]) R. DURAND, J. AMOSSE et M. J. BARBIER, *Electrochim. Acta* (sous presse).
([2]) H. GERISCHER et M. KRAUSE, *Z. Phys. Chem. J. F.*, 10, 1957, p. 264.
([3]) M. BREITER, *Transactions of the symposium on electrode processes*, 1961, p. 307.
([4]) J. HONZ et L. NEMEC, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 34, 1969, p. 2030.
([5]) V. I. LUK'YANICHEVA, E. M. STROCHKOVA, V. S. BAGOTSKII et L. L. KNOTS, *Elektrokhimiya*, 7, 1971, p. 267.
([6]) M. ROSEN, D. R. FLINN et S. SCHULDINER, *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1969, p. 1112.
([7]) D. R. FLINN, M. ROSEN et S. SCHULDINER, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, 36, 1971, p. 454.
([8]) R. THACKER et J. P. HOARE, *J. Electroanal. Chem.*, 30, 1971, p. 1.
([9]) J. AMOSSE, R. DURAND, B. NGUYEN et M. J. BARBIER, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1720.
([10]) J. AMOSSE, B. NGUYEN et M. J. BARBIER, *J. Electroanal. Chem.*, 28, 1970, app. 6-8.
([11]) L. I. KRISHTALIK, *J. Electroanal. Chem.*, 35, 1972, p. 157.
([12]) F. CHAO, M. COSTA et A. TADJEDDINE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2465.
([13]) M. BONNEMAY, G. BRONOËL et J. C. PESANT, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 989.

E. R. A. au *C. N. R. S. n*° 388
(*Transferts électrochimiques*),
E. N. S. d'Électrochimie
et d'Électrométallurgie,
Domaine Universitaire,
B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin d'Hères*.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de l'interface de l'électrode d'or au contact de solutions diluées de chlorure de sodium.* Note (*) de Mme **Nguyen Van Huong**; Mlle **Monique Petit** et M. **Jean Clavilier**, présentée par M. Georges Champetier.

On a déterminé l'admittance (module et phase) des électrodes d'or au contact de solutions diluées de chlorure de sodium. Le dispositif de mesure était constitué d'un potentiostat équipé d'une compensation de chute ohmique, l'admittance était enregistrée à basses fréquences, le potentiel de l'électrode étant fonction linéaire du temps. L'influence de la couche diffuse sur la capacité différentielle globalement mesurée se manifeste aux concentrations inférieures à 5.10^{-4} M, NaCl pour lesquelles apparait un minimum sur les courbes capacité différentielle-potentiel situé vers — 0,375 V (e. c. s.). Ce résultat confirme que la capacité mesurée est bien en relation avec la structure de l'interface et renseigne également sur l'adsorbabilité importante des ions Cl^- sur l'or.

En étudiant les courbes capacité différentielle-potentiel C (V) de l'électrode d'or au contact de solutions de chlorures alcalins, on ne voit pas apparaître le minimum caractéristique de l'influence de la couche diffuse sur la capacité différentielle jusqu'à la dilution $2,5.10^{-3}$ M précédemment étudiée (1). Ce fait traduit en principe une adsorption spécifique

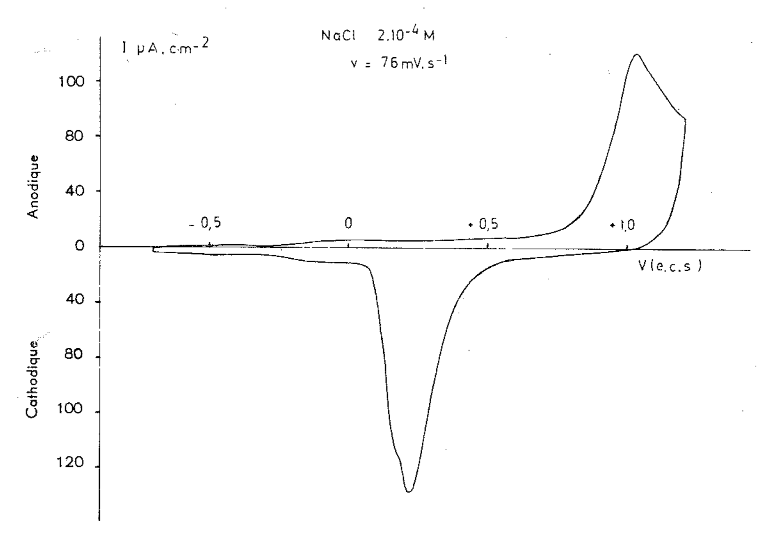


Fig. 1. — Courbe intensité-potentiel d'une électrode d'or au contact d'une solution NaCl 2.10^{-4} M.

importante des ions Cl^- sur l'or. Il est nécessaire pour l'interprétation de la grandeur interfaciale mesurée sur ce système en terme de capacité différentielle de s'assurer que de tels minimums existent à partir d'une dilution plus grande comme le prévoient la théorie de la couche diffuse et les modèles d'interfaces d'une électrode idéalement polarisée.

Les conditions expérimentales concernant la préparation des solutions et des électrodes sont identiques à celles données dans (1).

Pour établir ces résultats on a adapté un dispositif de correction de chute ohmique au dispositif expérimental utilisé antérieurement (2) afin de compenser la majeure partie de

la résistance de l'électrolyte, ainsi qu'une détection du déphasage entre la tension sinusoïdale de mesure et le courant traversant le système. On dispose ainsi d'une détermination complète de l'admittance du système électrochimique étudié. La mesure de l'angle de phase permet d'une part, d'apprécier l'effet de la compensation de la chute ohmique sur l'admittance du système et d'ajuster cette dernière jusqu'à ce que l'effet de la résistance non compensée devienne négligeable et dans le cas où ce réglage optimum ne peut pas être atteint (solutions très diluées) d'en tenir compte, d'autre part, de détecter les zones du domaine de polarisation où l'admittance du système cesse de se comporter comme une capacité (changement de schéma équivalent par suite de l'apparition de phénomènes cinétiques). L'examen des courbes intensité-potentiel I (V) (*fig.* 1) de l'électrode d'or dans les solutions de chlorure de sodium diluées révèle comme seules réactions électrochimiques la formation de l'oxyde superficiel qui commence vers +0,7 V (e. c. s.) et sa réduction. Les quantités d'électricité

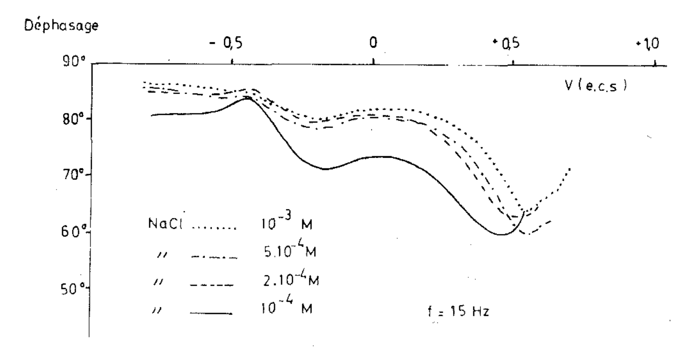


Fig. 2. — Courbes de déphasage-potentiel à différentes concentrations de NaCl.

mises en jeu à l'oxydation (625 $\mu C.cm^{-2}$) et à la réduction (600 $\mu C.cm^{-2}$) égales aux erreurs de détermination près sont typiquement les mêmes que celles enregistrées dans le cas des solutions de fluorure de sodium à toutes concentrations dans les mêmes conditions de polarisation. Dans le cas des solutions de chlorure moyennement concentrées on constate un courant d'oxydation supplémentaire correspondant à une réaction progressivement inhibée par la formation de l'oxyde superficiel [([1]), ([3])] courant attribué par Gaur et Schmid à la dissolution anodique de l'or associée à une réaction de complexation avec les ions Cl^-, les quantités d'électricité mises en jeu à l'oxydation sont alors supérieures à celles retrouvées lors du balayage retour et correspondant à la réduction du seul oxyde.

La figure 2 représente les courbes de l'angle de phase en fonction du potentiel de l'électrode pour toutes les concentrations étudiées, la résistance de l'électrolyte ayant été suffisamment compensée pour que sa participation à l'admittance du système soit rendue négligeable, exception faite pour la solution 10^{-4} M, NaCl où, pour des raisons de stabilité électrique de l'ensemble potentiostat cellule, il a été nécessaire de laisser une résistance non compensée plus grande dont il a été tenu compte dans le calcul de la composante en quadrature de l'admittance.

Dans la région comprise entre l'extrémité cathodique et + 0,25 V (e. c. s.) où l'angle de phase conserve des valeurs comprises entre 86 et 80° l'interface est assez bien représentée par le schéma électrique équivalent à une électrode idéalement polarisée (résistance d'électrolyte non compensée en série avec la capacité de couche double). Ce schéma s'applique d'autant

mieux que la région considérée est plus cathodique. De + 0,2 V (e. c. s.) jusqu'au début de la formation d'oxyde + 0,7 V (e. c. s.), l'angle de phase diminue fortement sans qu'il apparaisse de processus de transfert visible sur les courbes I (V) le schéma équivalent précédent cesse de constituer une approximation utilisable. Le comportement différent de l'angle de phase dans chacune des deux régions du domaine de polarisation où le module de l'admittance Y passe par un maximum, maximums liés à l'adsorption spécifique des ions Cl^-, traduit une différence concernant l'adsorption de ces ions dans les deux régions qui peut être d'origine cinétique. En tenant compte de cette différence suivant la zone de potentiel, on a porté sur la figure 3, pour la partie en trait plein des courbes, la capacité différentielle par unité de surface calculée pour le schéma série, et pour la partie en pointillé

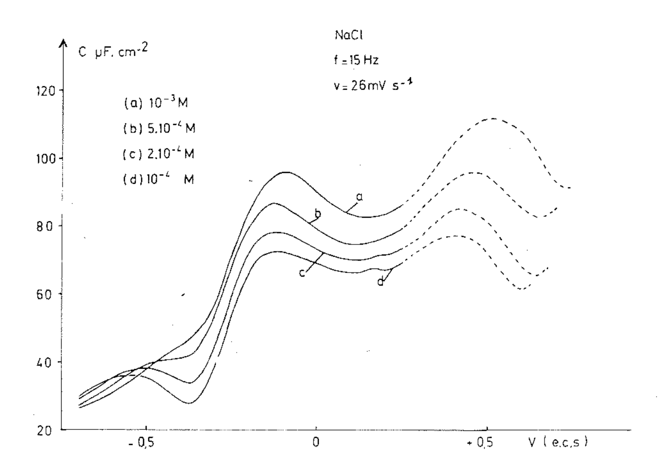


Fig. 3. — Courbes capacité différentielle-potentiel à différentes concentrations de NaCl.

où ce schéma cesse d'être valable, la grandeur $|Y|/(\omega S \sin \Phi)$, S représente la surface de l'électrode, ω la pulsation du signal de mesure, Φ l'angle de phase.

Dans la région des potentiels cathodiques on voit apparaître vers −0,375 V (e. c. s.) une dépression sur la courbe capacité différentielle-potentiel correspondant à la concentration 5.10^{-4} M qui s'accentue avec la dilution. Cet effet est lié à l'existence à l'interface de la couche diffuse dont la capacité devient suffisamment petite pour apparaître de façon prépondérante dans la capacité globale de l'interface. Il faut noter que le minimum apparaît dans une région où le déphasage est voisin de 90°, région où l'électrode peut être considérée comme idéalement polarisée. Cette convergence des faits expérimentaux [apparition d'un minimum, angle de phase proche de 90°, absence de courant faradique sur les courbes I (V)] indique bien que dans la région cathodique de polarisation de l'électrode d'or, il n'apparait pas de pseudo-capacité même aux fréquences relativement basses (15 Hz) où les mesures ont été faites.

Le domaine de concentration où l'on observe un minimum dû à la couche diffuse commence donc en dessous de 5.10^{-4} M,NaCl. Ce fait est en relation avec l'isotherme d'adsorption des ions Cl^- sur l'or par suite de l'équilibre électrostatique existant entre les charges adsorbées et la charge de la couche diffuse.

Si l'on considère les concentrations rapportées (4) à partir desquelles des minimums sont observés pour les courbes C (V) du mercure au contact des solutions d'halogénures alcalins : pour les solutions de KBr, le minimum apparait dans la zone de concentration 10^{-2} M à 10^{-3} M, pour les solutions de KI, dans la zone de 10^{-4} M à 10^{-5} M et si on les compare aux valeurs du présent travail, on constate que l'adsorption des ions Cl^- sur l'or se situe dans une position intermédiaire puisque le minimum apparait en dessous de 5.10^{-4} M, l'ion Cl^- sur l'or est donc plus adsorbé que l'ion Br^- et *a fortiori* que l'ion Cl^- sur le mercure mais demeure moins adsorbé que l'ion I^-.

(*) Séance du 4 février 1974.

(1) J. Clavilier et Nguyen Van Huong, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 982.
(2) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.
(3) J. N. Gaur et G. M. Schmid, *J. Electroanal. Chem.*, 24, 1970, p. 279.
(4) A. N. Frumkin, N. B. Grigoriev et I. A. Bagotskaya, *Elektrokhim.*, 2, 1966, p. 329.

Laboratoire d'Electrolyse,
C. N. R. S.,
Groupe de Bellevue,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des propriétés électrochimiques de l'anthraquinone à l'état solide.* Note (*) de MM. **Gérard Matricali**, **André Kergreis**, **Bernard Auclair** et **Michel Guillou**, présentée par M. Georges Champetier.

Les propriétés d'électrodes solides constituées d'un mélange d'anthraquinone et de noir d'acétylène (conducteur électronique) ont été étudiées en présence de solutions électrolytiques aqueuses. On met ainsi en évidence que l'anthraquinone, à l'état solide et en présence d'acide sulfurique normal, donne lieu à un système électrochimique réversible. L'étude a été réalisée en régime potentiostatique et intentiostatique. On a étudié l'influence de la vitesse de balayage sur le tracé des courbes intensité-potentiel, et on a déterminé les capacités électrochimiques du matériau à différentes intensités.

Introduction. — On envisage l'utilisation de composés organiques comme matière active d'électrode dans des générateurs électrochimiques secondaires. Ceci implique que le matériau soit insoluble dans le milieu électrolytique et présente un système électrochimique réversible.

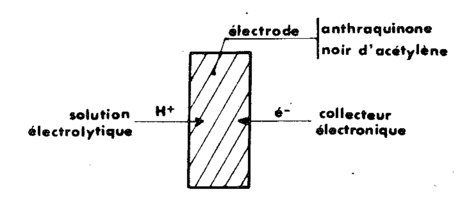


Fig. 1. — Principe de la double conductivité électronique et protonique au sein de l'électrode.

Les quinones sont, parmi les nombreux composés organiques électrochimiquement actifs, les plus susceptibles de répondre aux critères précédemment avancés. Des dérivés benzoquinoniques ([1]) ont déjà été envisagés dans cette optique, la présente Note décrit l'étude de composés anthraquinoniques. Ces composés sont à la base de la fabrication de nombreux colorants organiques ([2]); ils sont peu solubles en milieu acide et présentent en solution (solvant organique ou mixte) un système électrochimique réversible.

Mise en œuvre des électrodes. — La conductivité électronique de l'anthraquinone est faible, il est donc nécessaire de travailler sur des électrodes constituées d'un mélange d'anthraquinone et de conducteur électronique. La réaction électrochimique mise en jeu est une réaction couplée de type quinonique :

$$Q + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows QH_2.$$

Il apparaît donc nécessaire, pour obtenir des rendements énergétiques optimaux, d'avoir au sein de l'électrode des conductivités de type protonique et électronique (*fig.* 1).

L'étude est effectuée en milieu H_2SO_4 normal, à température ambiante, sur des échantillons compressés contenant 50 mg d'anthraquinone dispersés dans 150 mg de noir d'acétylène. Les mesures sont effectuées en présence de solution dégazée par barbottage d'azote. On a utilisé le type de cellule proposé par R. Buvet et coll. ([3]).

TRACÉ DES COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL. — On utilise le montage classique à trois électrodes.

Le tracé des courbes $i = f(E)$ a été réalisé, à l'aide d'un potentiostat « Tacussel » P. R. T. 20, d'un pilote « Tacussel » type SERVOVIT et d'un enregistreur « Sefram » XY, à des vitesses de balayage allant de 0,69 à 16,6 mV/mn (*fig.* 2).

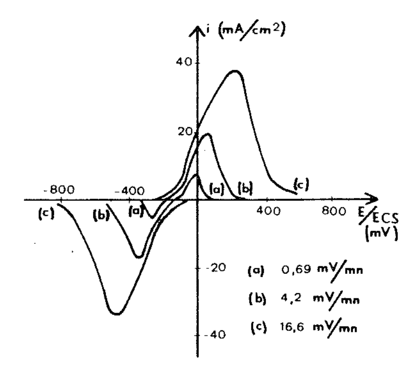


Fig. 2. — Tracé des courbes intensité-potentiel, en milieu H_2SO_4 normal, à différentes vitesses de balayage.

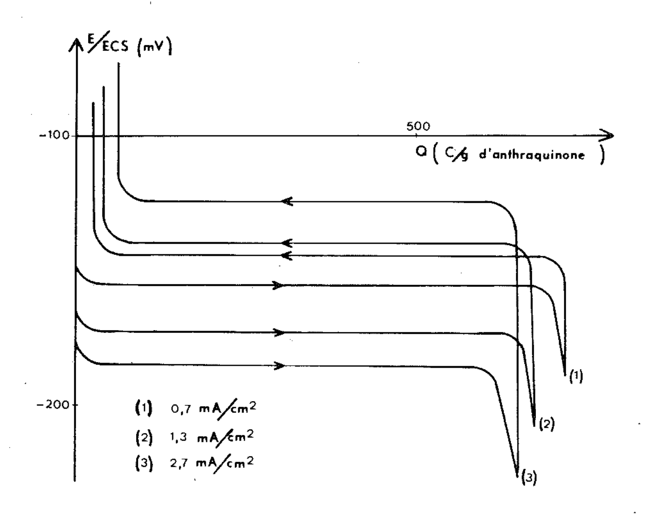


Fig. 3. — Tracé des courbes potentiel-capacité électrochimique, en milieu H_2SO_4 normal, pour différentes intensités imposées.

En milieu H_2SO_4 normal les pics correspondant à l'oxydation et à la réduction du matériau ne sont pas parfaitement symétriques. Les intensités maximales en réduction sont légèrement plus faibles que celles obtenues en oxydation. Cette limitation en réduction provenant vraisemblablement d'un apport protonique insuffisant. Les intensités maximales diminuent également avec les vitesses de balayages; l'intégration des

surfaces correspondant à l'oxydation et à la réduction du matériau donnent des capacités faradaïques sensiblement identiques, ce qui met en évidence la bonne réversibilité du système étudié.

DÉTERMINATION DES CAPACITÉS EN RÉGIME INTENTIOSTATIQUE. — On a suivi les variations du potentiel (E) pris par l'électrode contenant la matière active, en fonction de la quantité d'électricité qui la traverse, pour des densités de courant de 0,7, 1,3 et 2,7 mA/cm^2 calculées par rapport à la section apparente de l'électrode (*fig.* 3).

On obtient tant en oxydation qu'en réduction, pour les intensités étudiées, des paliers parfaitement horizontaux, le potentiel restant pratiquement constant jusqu'à la fin de la charge ou de la décharge de l'électrode. Ceci est compatible avec le fait que les réactions ont lieu en phase solide. Le potentiel d'électrode étant alors indépendant de l'avancement de la réaction, la courbe enregistrée satisfait à la loi de Nernst dans la mesure où l'on considère comme constant le terme correspondant au rapport des activités des formes oxydées et réduites.

Les capacités décroissent légèrement quand les intensités imposées augmentent et sont de l'ordre de 80 % de la capacité théorique pour des densités de courant de 1,3 mA/cm^2. Elles varient de manière importante avec la nature du conducteur électronique et la mise en forme de l'échantillon.

(*) Séance du 11 février 1974.

(1) H. ALI, H. BINDER, A. HOLHING et G. SANOSTEDE, *Electrochimica Acta*, 17, 1972, p. 873.
(2) K. VENKATARAMAN, *Chemistry of Synthetic Dyes*, 1952.
(3) F. CRISTOFINI, R. DE SURVILLE, M. JOZEFOWICZ, L. TSE YU et R. BUVET, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1346.

Laboratoire d'Énergétique et d'Électrochimie des Matériaux,
Université de Paris-Val-de-Marne,
avenue du Général-de-Gaulle,
94000 *Créteil*
et
Laboratoire d'Énergétique,
Institut Universitaire de Technologie,
Université de Dakar,
B. P. n° 5085,
Dakar-Fann, Sénégal.

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Influence de l'adsorption chimique de l'iode sur le comportement électrochimique de l'argent en milieu nitrate d'argent.* Note (*) de
MM. **Roland Rousseau, François Delamare** et **Nisso Barbouth,** présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons montré dans un travail précédent que l'adsorption du soufre sur le cuivre [1], l'argent [2] et l'or [3], ne modifie pas, comme on pouvait le prévoir, leur potentiel d'équilibre, mais affecte par contre de façon significative la vitesse de passage en solution du métal. Dans cette Note, nous rendons compte des résultats obtenus sur l'argent recouvert d'une couche chimisorbée d'iode.

Les échantillons, obtenus à partir d'argent de haute pureté (99,999 %), se présentaient sous forme de plaquettes polycristallines, ou sous forme de monocristaux orientés à $\pm$ 1° des faces (100), (110) et (111). Leur surface était préparée par un polissage mécanique puis polissage électrolytique dans un bain de thiosulfate de sodium. Ils étaient ensuite traités 2 h à 700°C sous hydrogène purifié afin d'éliminer les impuretés dues au polissage électrolytique.

Pour réaliser la couche d'adsorption d'iode, nous nous sommes inspirés de la méthode générale utilisée dans ce laboratoire pour le soufre. Elle consiste à traiter l'échantillon dans un mélange gazeux dont le potentiel chimique en élément réactif est légèrement inférieur à celui qui correspond à la formation du composé le plus stable. On obtient ainsi une couche quasi complète d'adsorption qui, dans le cas du soufre, peut être détectée grâce à l'utilisation de soufre radioactif. Dans le cas présent, nous avons utilisé le procédé mis au point pour la formation de couches monoatomiques d'halogènes sur le cuivre [4] : nous avons dissocié de l'iodure d'argent AgI à une température inférieure de 5°C à celle des échantillons d'argent. Un lent courant d'argon purifié par passage dans un four à magnésium entraînait vers ceux-ci l'iode contenu dans la phase vapeur. Nous avons vérifié qu'il ne se formait dans ces conditions aucun germe d'iodure d'argent. L'échantillon était ensuite introduit dans la cellule électrolytique en ayant soin de minimiser au maximum le contact avec l'air ambiant.

Nous avons montré, dans le cas du soufre adsorbé sur le cuivre et l'argent, qu'une telle exposition à l'air ambiant ne provoque pas de désorption de cet élément et n'affecte pas le comportement électrochimique du métal. Nous admettrons qu'il en est de même dans le cas de l'iode adsorbé sur l'argent.

Les mesures étaient réalisées dans les conditions suivantes : concentration de nitrate d'argent 5.10^{-3} M; pH 2,5. Les potentiels étaient mesurés par rapport à une électrode de référence du deuxième type à AgCl (Ag/AgCl/KCl). Nous avons employé une électrode à jonction par pastille poreuse afin d'éviter la diffusion d'ions Cl^- dans la solution de nitrate d'argent. Avant utilisation, les solutions étaient désaérées avec de l'argon U et la température de la cellule maintenue à 25°C à l'aide d'un thermostat. Les tableaux I et II résument les résultats obtenus sur différentes faces cristallines de l'argent. Les valeurs du potentiel d'équilibre $E_{éq}$ et du potentiel standard E_0 sont exprimées en volts par rapport à l'électrode à hydrogène à 25°C. Chaque valeur de potentiel est une moyenne de plusieurs mesures. L'écart maximal observé par rapport à la valeur moyenne est de 1 mV.

TABLEAU I

Argent traité uniquement sous hydrogène pur

Faces de l'argent.....	(111)	(100)	(110)	Polycristal
E_{eq}	+0,660	+0,660	+0,661	+0,661
E_0	+0,798	+0,798	+0,799	+0,799

TABLEAU II

Argent-iode adsorbé

Faces de l'argent.....	(111)	(100)	(110)	Polycristal
E_{eq}	+0,660	+0,660	+0,660	+0,660
E_0	+0,798	+0,798	+0,798	+0,798

On constate tout d'abord que l'adsorption d'iode sur l'argent ne modifie pas la valeur du potentiel d'équilibre et que celui-ci est identique quelle que soit la face cristalline étudiée. Ce résultat est conforme à celui observé dans le cas de l'adsorption du soufre sur l'argent, le cuivre et l'or.

Il nous était difficile, dans le milieu considéré, de déterminer les courants d'échange i_0 au voisinage du potentiel d'équilibre par la méthode des résistances de polarisation, car, au potentiel +0,8 V, il y a superposition des réactions

$$Ag \leftrightarrows Ag^+ + e^-$$

et

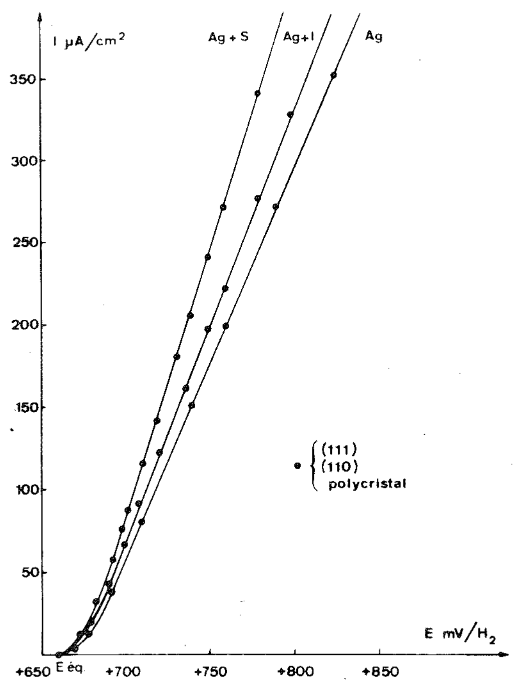
$$2\,NO_3^- + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftarrows N_2O_4 + 2\,H_2O.$$

Nous avons donc tracé simplement les courbes de polarisation anodiques (*fig.*). Elles sont rigoureusement superposables quel que soit le nombre de cycles de polarisation réalisés. On peut en déduire que l'iode ne se désorbe pas lors du passage en solution du métal, ce qui avait déjà été observé dans le cas du soufre adsorbé sur les métaux déjà cités.

On constate que, pour un même potentiel imposé, les faces (111), (110) et l'échantillon polycristallin, recouverts d'iode, se dissolvent à la même vitesse. Ce comportement indépendant de l'orientation cristalline du métal se retrouve pour l'argent nu ou recouvert d'une couche de soufre adsorbé. Seule, la face (100) dont la courbe représentative n'a pas été reportée sur la figure, se comporte toujours différemment pour des raisons que nous ne sommes pas en mesure de préciser.

Comme dans le cas du soufre, l'adsorption de l'iode favorise le passage en solution du métal. Ceci correspond bien à l'augmentation du travail de sortie des électrons (+0,35 eV) observée lors de la chimisorption de l'iode sur la face (111) de l'argent ([5]), et est conforme à ce que l'on admet généralement pour l'adsorption d'ions négatifs, car ceux-ci abaissent la barrière de potentiel au niveau de l'interface métal-solution ([6]). L'influence de l'iode est cependant moins marquée que celle du soufre. En l'absence de données précises concernant les modifications du potentiel de surface consécutives à l'adsorption, on peut se borner à comparer la densité des charges négatives par unité de surface correspondant dans les deux cas considérés à une couche complète. Si l'on se réfère aux données précises

obtenues par méthode radiochimique, on trouve, sur la face (111), dans le cas du soufre supposé adsorbé sous forme d'ions S^{--} (7) : $14{,}6.10^{14}$ charges négatives/cm², soit sensiblement une charge moins par atome d'argent sous-jacent. Dans le cas de l'iode, on ne dispose que des résultats obtenus sur la face (111) (5), et qui correspondent, en supposant



Courbes de polarisation anodiques des faces (111), (110) et des polycristaux d'argent correspondant à l'argent nu ou recouvert de couches d'iode ou de soufre chimisorbé.

l'iode adsorbé sous forme d'ions I^-, à une densité de $4{,}7.10^{14}$ charges négatives/cm², soit une charge moins par trois atomes d'argent sous-jacent. On peut admettre que cette différence de densité superficielle est en grande partie responsable des écarts observés dans les vitesses de dissolution où un rapport de 1 à 3 est obtenu lorsque l'on se place à un potentiel suffisamment élevé pour éliminer les effets des réactions cathodiques.

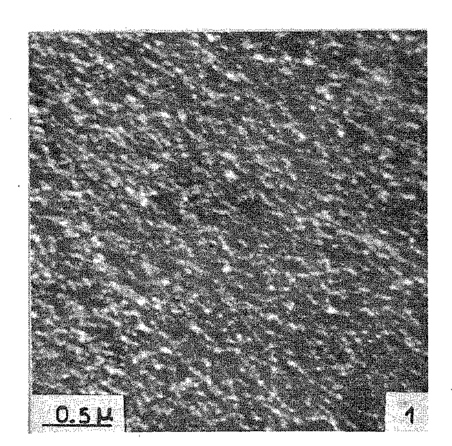
(*) Séance du 4 février 1974.

(1) N. Barbouth, J. Pagetti, J. Oudar et J. Talbot, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1287.
(2) R. Rousseau et N. Barbouth, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 357.
(3) M. Kostelitz et N. Barbouth, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1619.
(4) F. Delamare et G. E. Rhead, *Surface Science*, 28, 1971, p. 267.
(5) F. Forstmann, W. Berndt et P. Büttner, *Phys. Rev. Lett.*, 30, 1973, p. 17.
(6) J. M. West, *Electrodeposition and Corrosion Process*, Van Nostrand Co. Ltd, Londres, 1965.
(7) J. Bénard, J. Oudar et F. Cabane-Brouty, *Surface Science*, 3, 1965, p. 359.

Laboratoire de Métallurgie
et Physicochimie des Surfaces,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Morphologie et structure des films d'oxydes formés au cours de l'oxydation du titane en phase* α. Note (*) de MM. **Eduardo Arturo García, Xavier Lucas, Gérard Béranger** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Bien que l'oxydation du titane ait déjà fait l'objet de nombreux travaux [(1) à (11)], les lois cinétiques ainsi que les mécanismes élémentaires mis en jeu ne sont pas encore clairement établis. Toutefois, selon des recherches récentes réalisées sous pression atmosphérique d'oxygène pur (12), la cinétique d'oxydation entre 700 et 850°C peut se décrire de la façon suivante en fonction du temps croissant pour des conditions isothermes :



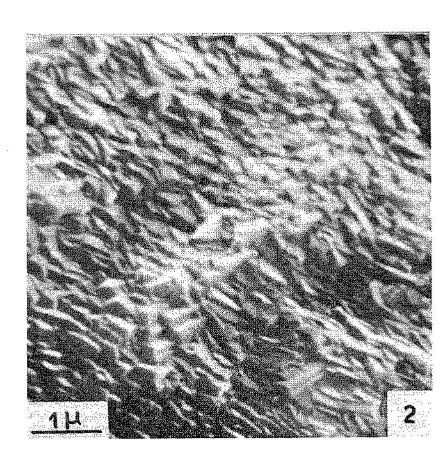
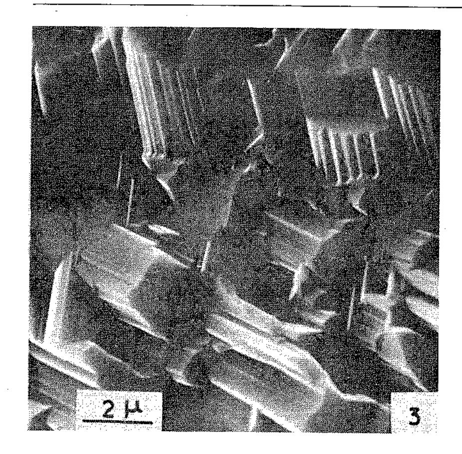


Fig. 1. — Échantillon de titane oxydé pendant 6 mn à 836°C.
Fig. 2. — Échantillon de titane oxydé pendant 15 mn à 836°C.

— une période parabolique qui est d'autant plus courte que la température est élevée;

— une période pseudo-linéaire.

Pendant le régime parabolique, la cinétique d'oxydation est contrôlée par la diffusion. On sait que deux phénomènes élémentaires se produisent simultanément au cours de l'oxydation du titane, d'une part la diffusion ionique à travers la couche d'oxyde, et d'autre part la diffusion d'oxygène dans le métal sous-jacent pour constituer une solution solide interstitielle. La diffusion d'oxygène dans le titane au cours de l'oxydation a fait récemment l'objet de déterminations quantitatives (12) et il a été montré que ce mécanisme suit une loi rigoureusement parabolique. Par contre, la diffusion des ions (titane et/ou oxygène) dans les films d'oxydes est moins bien connue, notamment quant à la nature des ions qui diffusent de façon prépondérante; les conclusions sont en effet très différentes suivant les auteurs (5). Par ailleurs les essais de diffusion sous champ électrique à haute température dans TiO_2 rutile n'ont pas permis d'aboutir à des conclusions définitives (13). Une discussion complète des défauts et des mécanismes de diffusion dans les oxydes de titane a été donnée récemment par Kofstad (14).



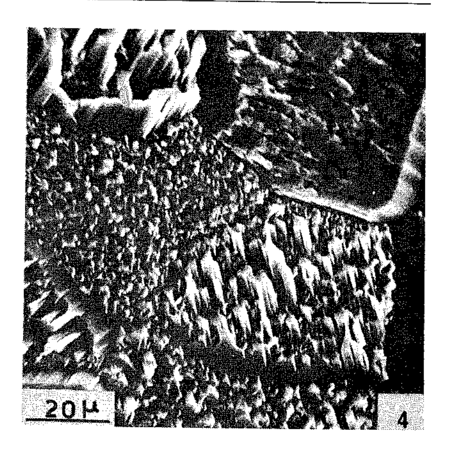
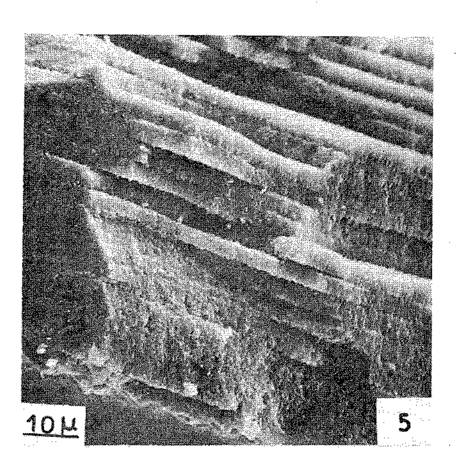


Fig. 3. — Échantillon de titane oxydé pendant 15 h à 836°C.
Fig. 4. — Échantillon de titane oxydé pendant 60 h à 800°C.



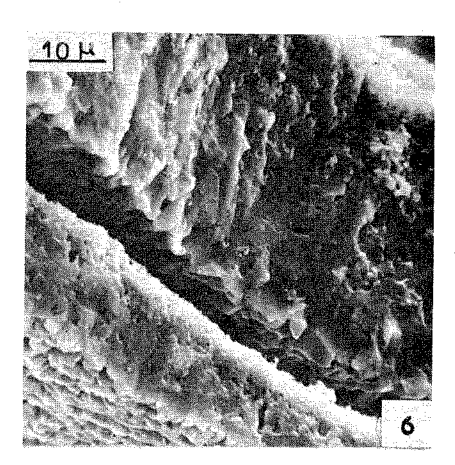
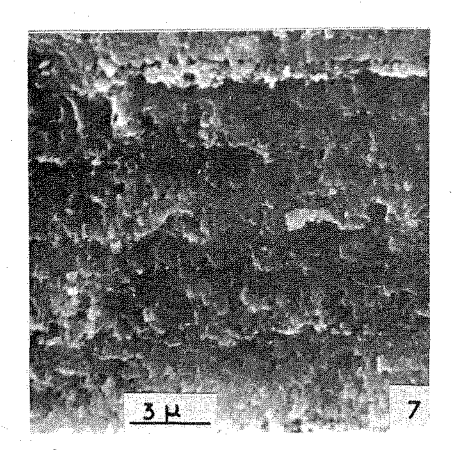


Fig. 5. — Échantillon oxydé dans les mêmes conditions que celles de la figure 4.
Fig. 6. — Échantillon de titane oxydé pendant 32 h à 800°C.

Dans ce travail, nous avons étudié par microscopie électronique à balayage (**) la couche d'oxyde formée dans les conditions indiquées ci-dessus afin de relier aux résultats cinétiques les caractéristiques morphologiques et structurales et d'apporter ainsi des informations nouvelles sur la diffusion des ions à travers l'oxyde. Les observations faites en fonction du temps, pour des essais d'oxydation à 836°C à titre d'exemple, révèlent le développement de figures géométriques à la surface externe de l'oxyde; celles-ci sont inexistantes ou très peu visibles pour une oxydation d'une durée d'environ 6 mn (*fig.* 1); par contre, elles apparaissent nettement vers 15 mn (*fig.* 2); elles croissent ensuite pour des temps plus longs et leur taille se stabilise pour des durées encore plus importantes (*fig.* 3). Ces figures ont un faciès et des orientations préférentielles différents suivant l'orientation du grain métallique sous-jacent (*fig.* 4) et révèlent la structure micrographique de la surface initiale du métal. Si l'oxyde présentant de telles figures est poli soigneusement puis isolé

du métal et soumis à un traitement thermique dans l'oxygène dans les mêmes conditions qu'au cours de l'oxydation initiale, ces figures ne se forment plus; ceci indique qu'il s'agit non pas de figures d'évaporation mais de figures de croissance. Un traitement sous vide (10^{-6} Torr) conduit aux mêmes observations. Par contre un échantillon de titane oxydé à basse température ($500 < T < 600$°C) ne présente plus de telles figures à la surface de l'oxyde, même pour des durées importantes. Ces observations sont à rapprocher de celles faites antérieurement par Hurlen ([4]) d'une part et par Kofstad et coll. d'autre part ([12]) en microscopie électronique sur répliques.



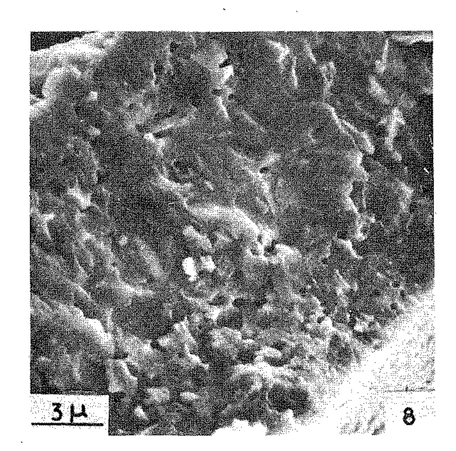


Fig. 7. — Échantillon de titane oxydé pendant 32 h à 834°C.

Fig. 8. — Échantillon de titane oxydé pendant 32 h à 834°C puis recuit sous vide (2.10^{-6} Torr) à 850°C pendant 63 h.

La couche d'oxyde obtenue par oxydation jusque dans le domaine pseudo-linéaire et observée en section est constituée de strates parallèles d'épaisseur sensiblement constante (*fig.* 5). Ces caractéristiques peuvent d'ailleurs être reliées quantitativement à la cinétique, enregistrée en continu, qui est en fait constituée d'une série de courtes périodes paraboliques dans les deux domaines pseudo-linéaire et parabolique [([12]), ([15])]. On constate en outre que la surface externe de chaque strate possède également des figures de croissance (*fig.* 6). On peut aussi constater qu'il existe des porosités au sein même des couches d'oxyde (*fig.* 7); ces porosités sont révélées plus finement lorsque l'oxyde est décollé et recuit sous vide à la température de l'oxydation (*fig.* 8).

Les essais d'identification de la nature et de la structure de l'oxyde stratifié, qui est de couleur blanc jaunâtre, par diffraction des rayons X, diffraction électronique et analyses à la sonde électronique, ont révélé que ces différentes couches d'oxyde sont constituées de TiO_2 rutile. En outre, il subsiste toujours un mince film d'oxyde, de couleur noire, très adhérent au métal, qui est composé de l'oxyde non stœchiométrique TiO_{2-x} rutile et des oxydes inférieurs Ti_2O_3 et TiO. Remarquons que sur ce même film certaines raies correspondant à l'anatase ont pu être mises en évidence par diffraction électronique.

Les précédentes observations par microscopie électronique à balayage peuvent être interprétées en termes de diffusion des ions à travers la couche multiple de TiO_2. Les

figures de croissance observées après oxydation à haute température seraient dues à la diffusion préférentielle des ions titane de l'interface métal-oxyde vers l'interface oxyde-gaz; en effet, lorsque la diffusion cationique est prépondérante, on observe généralement de telles figures de croissance comme par exemple lors de la formation de FeO à partir du fer dans les mélanges H_2/H_2O [(16), (17)]. La présence de porosités mentionnées plus haut serait également en faveur de la diffusion cationique à haute température. Par contre, à basse température où l'on n'observe plus de telles figures, la diffusion de l'oxygène serait alors prépondérante. Ce modèle serait en accord avec celui proposé par Kofstad (5) mais la température de transition entre les deux mécanismes de diffusion semblerait toutefois ici plus faible.

(*) Séance du 14 janvier 1974.

(**) Ces essais ont été réalisés avec la collaboration de MM. Ancey, Steer et Tixier, de l'I.R.S.I.D.

(1) J. Stringer, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 758.
(2) P. Kofstad, K. Hauffe et H. Kjöllesdal, *Acta Chem. Scand.*, 12, n° 2, 1958, p. 239.
(3) A. E. Jenkins, *J. Inst. Metals*, 82, 1953-1954, p. 213.
(4) T. Hurlen, *J. Inst. Metals*, 89, 1960-1961, p. 128.
(5) P. Kofstad, *High Temperature Oxidation of Metals*, J. Wiley, New-York, 1966.
(6) A. D. Mc Quillan et M. K. Mc Quillan, *Titanium*, Londres, 1956.
(7) M. Simnad, A. Spilners et O. Katz, *J. Metals*, 7, 1955, p. 645.
(8) P. Kofstad et K. Hauffe, *Werk. Korr.*, 11, 1956, p. 642.
(9) L. S. Richardson et N. J. Grant, *J. Metals*, 6, 1954, p. 69.
(10) M. H. Davies et C. E. Birchenall, *J. Metals*, 3, 1951, p. 877.
(11) E. A. Gulbransen et K. Andrew, *Trans Met.*, 185, 1949, p. 741.
(12) E. A. García, J. Com Nougué, X. Lucas, G. Béranger, P. Lacombe, D. David et G. Amsel, 5e *Congrès Européen de Corrosion*, Paris, 1973.
(13) W. Dornelas, *Thèse*, Paris, 1967.
(14) P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Oxides*, J. Wiley, New-York, 1972.
(15) E. A. García, X. Lucas, G. Béranger et P. Lacombe, *J. Less Common Metals* (à paraître).
(16) J. Bénard, *L'oxydation des Métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1964.
(17) B. Leroy, G. Béranger et P. Lacombe, *Congrès sur la Croissance cristalline*, Marseille, 1971.

Laboratoire de Métallurgie physique,
associé au C. N. R. S. n° 177,
Bât. n° 413,
Université Paris-Sud,
91405 *Orsay*
et
Laboratoire des Matériaux,
Département de Génie mécanique,
Université de Technologie,
B. P. n° 233,
60206 *Compiègne.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Phénomène Portevin-Le Chatelier dans les alliages fer-titane*. Note (*) de MM. **Patrick Dubots** et **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les solutions solides fer-titane de symétrie cubique centrée, présentent (aux températures comprises entre 500 et 800 K) un phénomène Portevin-Le Chatelier. Les discontinuités caractérisant ce phénomène peuvent être de deux types. L'interprétation des résultats est basée sur une interaction entre substitutionnels et dislocations.

Les courbes effort-déformation de nombreux alliages monophasés présentent des discontinuités dans des conditions de température et de vitesse de déformation bien précises : phénomène Portevin-Le Chatelier. Ce comportement est lié au blocage des dislocations [(1), (2)], soit par les interstitiels dans le cas des alliages cubiques centrés (3), soit par les substitutionnels dans le cas des alliages cubiques à faces centrées (4). Cependant, certains auteurs (5) ont pu mettre en évidence dans les alliages cubiques centrés une interaction dislocations-substitutionnels se traduisant par des hachures sur les courbes de traction.

La présente étude porte sur des alliages fer-titane. Une faible quantité de titane (de l'ordre de 0,1 % en poids) suffit pour bloquer les interstitiels libres (3); le titane en excès permet ensuite d'analyser l'effet spécifique d'un soluté en substitution. Les essais de traction réalisés aux températures supérieures à l'ambiante ont mis en évidence l'existence d'un vieillissement dynamique. Nous présentons dans cette Note les caractéristiques du phénomène observé.

Les alliages étudiés avaient pour composition respective : 0,12, 1,86 et 3,14 % en poids de titane, alors que la teneur totale en carbone, azote et oxygène ne dépassait pas 250.10^{-6}. Les éprouvettes de traction ont subi au préalable un revenu de 4 h à 850°C, traitement conduisant à une taille de grains d'environ 40 μ. Les expériences ont été effectuées sur une machine de traction « Instron » entre 300 et 900 K, aux vitesses de déformation suivantes :

$$\varepsilon = 1,1.10^{-2}\,s^{-1}, \quad \dot{\varepsilon} = 1,1.10^{-3}\,s^{-1} \quad \text{et} \quad \dot{\varepsilon} = 1,1.10^{-4}\,s^{-1}.$$

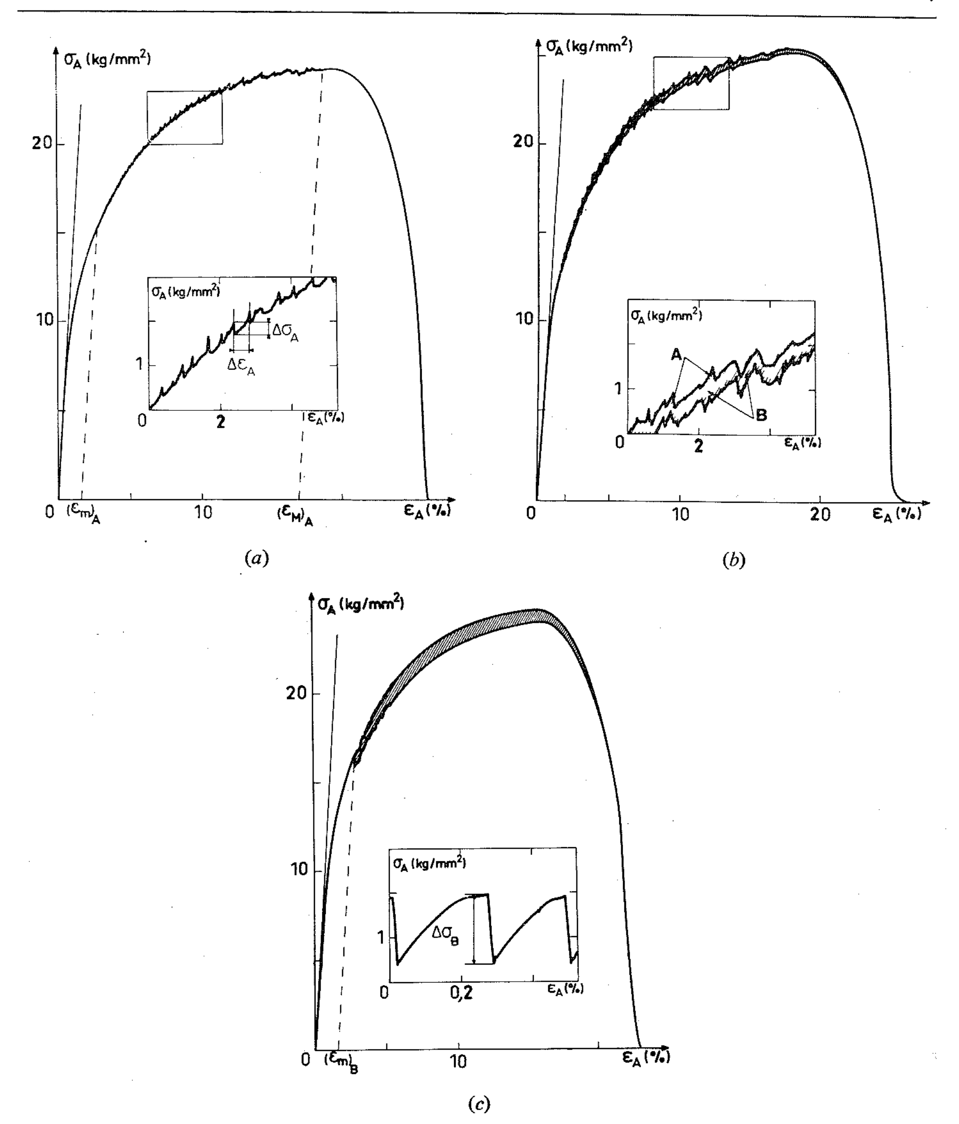
Les domaines d'existence des hachures sur les courbes $\sigma_A = f(\varepsilon_A)$ (coordonnées non corrigées) sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I

Alliage	$\dot{\varepsilon} = 1,1.10^{-2}\,s^{-1}$	$\dot{\varepsilon} = 1,1.10^{-3}\,s^{-1}$	$\dot{\varepsilon} = 1,1.10^{-4}\,s^{-1}$
Fer-1,86 % en poids de titane...	600-840 K	560-790 K	510-760 K
Fer-3,14 % en poids de titane...	590-810	550-790	510-750

Seuls y figurent les alliages les plus chargés en titane, car nous n'avons pu mettre en évidence de discontinuité dans le cas de l'alliage à 0,12 % en poids de titane, même à la vitesse de déformation la plus faible mise en œuvre.

Lorsque la vitesse de déformation augmente, le phénomène est déplacé vers les températures plus élevées; par ailleurs, à vitesse donnée, la température d'apparition



Aspect des différents types de discontinuités sur les courbes de traction.

du phénomène est d'autant plus basse que la teneur en soluté croît, la température de disparition restant sensiblement constante. Ceci confirme les résultats d'une étude antérieure ([6]).

Les discontinuités observées sur les courbes expérimentales sont de deux types. En nous basant sur le formalisme de Yoshinaga ([7]), nous les caractériserons comme suit :

— les hachures de type A (*fig. a*) sont régulières, espacées et situées au-dessus de la courbe de consolidation normale; elles deviennent irrégulières au voisinage du maximum de la courbe;

— celles du type B (*fig. c*) sont plus rapprochées et correspondent à des décrochements situés au-dessous de la courbe de consolidation moyenne.

Pour une vitesse de déformation donnée, par exemple $1{,}1.10^{-3}\ s^{-1}$, ces hachures évoluent en fonction de la température. On peut distinguer trois domaines de température subdivisant l'intervalle dans lequel le phénomène se manifeste :

— dans un premier domaine (températures les plus basses). Les crochets sont du type A (*fig. a*); un écrouissage minimal $(\varepsilon_m)_A$ est nécessaire au déclenchement du premier crochet.

L'amplitude de la chute de contrainte $\Delta\sigma_A$, et l'espacement $\Delta\varepsilon_A$ entre crochets, augmentent lorsque la déformation croît. Lorsque la température d'essai s'élève, $(\varepsilon_m)_A$ diminue, $\Delta\sigma_A$ augmente et $\Delta\varepsilon_A$ diminue. Il faut également noter que dans ce premier domaine, les hachures disparaissent avant la striction : l'allongement (ε_M) (correspondant à la disparition des hachures) augmente avec la température :

— dans un second domaine les deux types de hachures coexistent (*fig. b*) : entre les décrochements du type A, on observe des crochets du type B, de très faible amplitude $\Delta\sigma_B$. Ceux-ci persistent pendant la striction, et $\Delta\sigma_B$ augmente en même temps que la déformation. Par ailleurs, l'écrouissage minimal nécessaire à l'apparition des hachures est constant, de l'ordre de 0,2 %. (Cette valeur correspond certainement aux limites de sensibilité de l'appareil.) Aux températures supérieures, $\Delta\sigma_B$ augmente alors que les crochets du type A deviennent moins réguliers et sont progressivement masqués par ceux du type B. Finalement on n'observe plus qu'une « modulation » de la courbe qui est le fait des discontinuités du type A, la courbe continuant de présenter les décrochements du type B;

— dans un dernier domaine, les hachures sont uniquement du type B; elles sont très régulières, et leur amplitude varie peu avec la déformation. Le fait important est qu'il existe de nouveau un écrouissage minimal $(\varepsilon_m)_B$ [nécessaire à l'apparition du premier décrochement (*fig. c*)], lequel augmente avec la température. Les hachures se poursuivent pendant la striction presque jusqu'à la rupture.

Le tableau II regroupe les températures limites approximatives des différents domaines, pour $\varepsilon = 1{,}1.10^{-3}\ s^{-1}$.

TABLEAU II

Alliage	Domaine 1	Domaine 2	Domaine 3
Fer-1,86 % en poids de titane......	560-650 K	650-745 K	745-790 K
Fer-3,14 % en poids de titane......	540-635	635-720	720-790

D'une façon générale, l'augmentation de la teneur en titane se traduit par une amplification des hachures. Par ailleurs, lorsque la vitesse de déformation est égale à $1{,}1.10^{-4}\ s^{-1}$, les différents caractères exposés ci-dessus sont amplifiés, alors que pour $\dot{\varepsilon} = 1{,}1.10^{-2}\ s^{-1}$, les hachures sont très irrégulières et difficiles à caractériser.

Le phénomène Portevin-Le Chatelier se traduit généralement par une surconsolidation, c'est-à-dire une anomalie de la courbe $\sigma = f(T)$: c'est ce que nous avons pu vérifier. Cependant, d'une part l'amplitude de cet extrémum est faible, d'autre part, il ne nous est pas encore possible d'affirmer s'il s'agit en fait d'un ou de plusieurs maximums successifs, comme cela a pu être observé avec d'autres alliages ([8]). Par ailleurs, quelles

qu'aient été les conditions d'essai, nous n'avons jamais noté de décrochement à la limite élastique. Quelques expériences de vieillissement statique ont été effectuées sans qu'un quelconque décrochement n'ait pu être mis en évidence lors de la remise en charge.

Dans le fer non allié, le phénomène Portevin-Le Chatelier est observé entre 150 et 250°C ([3]) et il s'accompagne d'un décrochement à la limite élastique; de plus un vieillissement dynamique se produit dès le début de la déformation plastique : il correspond au blocage des dislocations par les interstitiels. Dans le cas présent, nous avons au contraire mis en évidence le phénomène à des températures plus élevées; nous n'avons pas observé de crochet à la limite élastique, mais par contre noté qu'il existait un écrouissage minimal pour le déclenchement des crochets. Enfin l'addition d'une quantité suffisante de titane nous laissait supposer le piégeage préalable de tous les interstitiels présents. En conséquence, il est peu probable que le phénomène observé puisse être relié à la présence d'interstitiels libres. Il est donc logique d'envisager la possibilité d'interactions entre les substitutionnels et les dislocations. Bien que l'énergie d'activation de la diffusion du titane dans le fer soit élevée [$Q = 70{,}7$ kcal/mole, $D_0 = 8{,}9\ \mathrm{cm}^2.\mathrm{s}^{-1}$ entre 950 et 1100°C ([9])], il n'est pas impossible que grâce à un processus lacunaire, sous l'action de la contrainte appliquée, la diffusion du titane soit facilitée et que des interactions entre atomes de titane et dislocations se produisent.

(*) Séance du 28 janvier 1974.

([1]) A. H. Cottrell, *Report on the strenght of solids*, *Physic. Soc.*, London, 1948, p. 30.
([2]) G. T. Hahn, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 747.
([3]) J. D. Baird, *Metal. Rev.*, 149, 1971, p. 1.
([4]) J. Caisso, *Thèse*, Poitiers, 1958.
([5]) M. R. Winstone et R. D. Ravlings, *Phys. Stat. Solidi*, (A), 11, 1972, p. 115.
([6]) P. Dubots et G. Cizeron, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 559.
([7]) H. Yoshinaga et K. Toma, *Phil. Mag.*, 6, 1971, p. 1387.
([8]) J. F. Fries, *Thèse*, Orsay, 1972.
([9]) Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, 1966.

Laboratoire de Métallurgie,
I. N. S. T. N.,
C. E. N. de Saclay,
B. P. nº 6,
91190 *Gif-sur-Yvette*
et
Laboratoire de Structure
des Matériaux métalliques,
Université Paris-Sud,
Bât. 465.
91405 *Orsay.*

MÉTALLURGIE. — *Évolution structurale des alliages métastables de cobalt phosphoré obtenue par voie chimique.* Note (*) de MM. **Jean Fléchon** et **André Warin**, présentée par M. Georges Chaudron.

PRÉPARATION DES POUDRES DE COBALT PHOSPHORÉ. — L'oxydoréduction du chlorure de cobalt par l'hypophosphite de sodium permet d'obtenir en phase liquide dans des conditions convenables des poudres de cobalt phosphoré [(1), (2), (3)].

La diminution de la température du pH de la solution ou l'augmentation de la quantité de réducteur dans le bain réactionnel, favorise l'élévation du taux de phosphore dans les poudres.

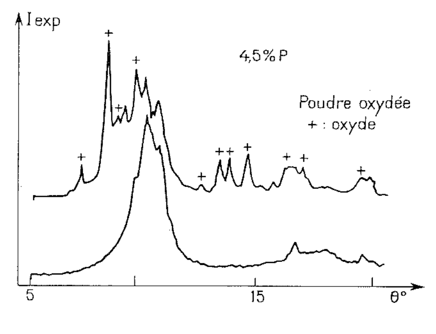


Fig. 1

Celles-ci sont préparées en quantité suffisante et homogénéisées, afin d'obtenir des échantillons identiques puis stabilisées par recuits sous vide classique successivement à 50, 100, 190, 260, 350 et 450°C.

La durée de stabilisation est définie par une étude préalable de la variation isotherme de la conductivité électrique (4).

La réactivité du matériau est importante ce qui rend nécessaires des précautions pour éviter une brusque évolution du dépôt sous l'influence de l'oxygène.

En effet, si une poudre fraîchement préparée maintenue sous vide est brusquement soumise à la pression atmosphérique, sa température s'élève rapidement jusque vers 80°C et une analyse diffractométrique aux rayons X permet de déceler la présence d'un oxyde de cobalt (Co O) (*fig.* 1).

INFLUENCE DU TAUX DE PHOSPHORE SUR LES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION X (*fig.* 2). — Le diffractomètre employé (« CGR » theta 60) permet d'effectuer le comptage des impulsions pour des valeurs de θ variant de 5 à 45°. Les échantillons sont étudiés à l'aide du rayonnement monochromatique Mo K_α.

A la température ambiante et pour une composition voisine de 4 % en phosphore, une faible variation du taux de métalloïde devient prédominante pour définir l'état structural du dépôt. En effet, les poudres, dont la richesse en phosphore est inférieure ou égale à 4 % en masse, sont cristallisées et ce caractère s'affirme d'autant plus que dans le matériau le taux de métalloïde est plus bas. Les raies les plus intenses du cobalt hexagonal (100),

(002) et (101) à peine marquées pour $r = m_p/m$ échantillon $= 4,5\%$ s'accentuent et se dégagent du fond continu si $r \simeq 3,5\%$.

Si $r > 4,5\%$, le matériau ne présente plus qu'un ordre local. Il y a passage progressif de la structure hexagonale à celle de la substance très imparfaite cristallisée.

Simpson et Brambley ([5]) ont fait des observations analogues, sur le cobalt phosphoré déposé chimiquement sur des disques d'aluminium.

ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE RECUIT DES POUDRES DE COBALT PHOSPHORÉ (*fig.* 3 et 4). — Nous examinons deux échantillons : A ($r_1 = 4,5\%$); B ($r_2 = 6,5\%$).

D'après Burke ([6]), la matrice imparfaitement cristallisée est en équilibre métastable. La structure évolue par simple apport d'énergie thermique. Lorsqu'on les examine aux rayons X, les poudres convenablement recuites de façon à les stabiliser dans un état

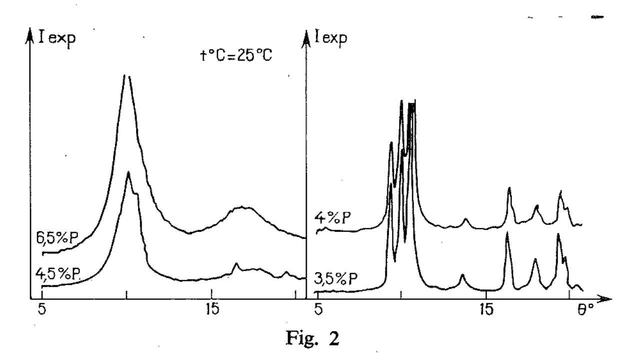


Fig. 2

caractérisé par une énergie libre de Gibbs plus basse que celle de l'état initial du recuit précédent ([7]), sont portées à la température ambiante.

— Trois domaines de recuits s'échelonnent entre

I : 50 et 190°C;

II : 190 et 350°C;

III : 350 et 450°C.

Domaine I. — $r_1 = 4,5\%$: La raie (002) du cobalt est pratiquement seule aux basses températures. Elle s'estompe de plus en plus lorsque s'élève la température de recuit. A 190°C l'apparition des raies (101), (002) et (100) du cobalt h. c. souligne la cristallisation du métal.

$r_2 = 6,5\%$: Une large bande de diffraction couvre les raies (111), (200) du cobalt c. f. c.

Domaine II. — $r_1 = 4,5\%$: Les raies du cobalt h. c. s'affirment et celles de Co_2P (211-221) commencent à apparaître.

$r_2 = 6,5\%$: Jusqu'à 260°C, la structure déduite de l'observation des diagrammes de diffraction aux rayons X semble ne pas évoluer ; vers 350°C, les raies du cobalt c. f. c. sont mêlées à celles de Co_2P.

Domaine III. — Toutes les raies caractéristiques de deux phases cristallisées sont présentes.

$r_1 = 4,5\%$: La croissance cristalline des phases se confirme par abaissement du fond continu. Les raies du Co_2P présentent à 350°C s'amplifient.

$r_2 = 6,5\%$: Toutes les raies présentes à 350°C de Co c. f. c. et Co_2P s'accentuent.

Ainsi un apport d'énergie thermique fait cristalliser d'abord le cobalt. Le phosphore vitrifiant le matériau joue un rôle important pour désorganiser la structure.

En effet, dans un échantillon non recuit, où $r \simeq 3,5\ \%$ le cobalt a une structure hexagonale compacte qui n'est plus visible à la température ambiante si $r \simeq 4,5$ et $6,5\ \%$ une bande principale de diffraction, déplacée vers les faibles valeurs de θ, couvre les raies (111) et (200) du cobalt c. f. c.; cela signifie que la structure du solvant se modifie en fonction de la

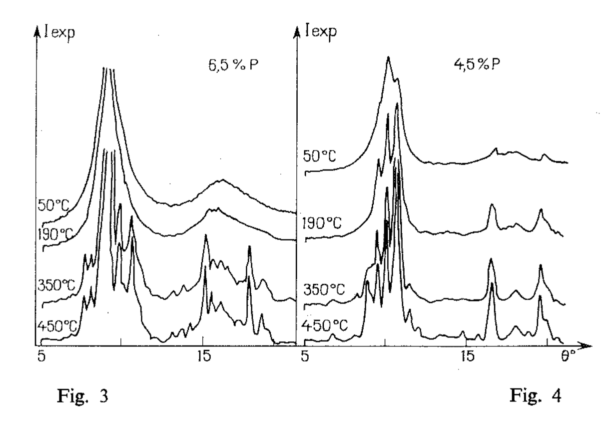


Fig. 3 Fig. 4

composition de l'échantillon, l'état cristallin n'évolue pratiquement pas jusqu'à des recuits inférieurs à 260°C; les raies de Co et Co_2P apparaissent alors simultanément vers 350°C. Par exemple si $r = 6,5\ \%$, la cristallisation du cobalt est ainsi retardée.

Nous avons montré ([4]) que l'évolution de la conductivité électrique de films de CoP soumis à des traitements thermiques analogues à ceux que nous venons de définir est convenablement interprétée par ces évolutions structurales.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

([1]) A. Brenner et G. E. Riddel, *J. Res. N. B. S.*, 39, 1947, p. 385-395.
([2]) R. Scholder et H. Heckel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 98, 1931, p. 329-351.
([3]) Y. Moradzedh, *J. Electrochem. Soc.*, 112, n° 9, 1965, p. 891-896.
([4]) A. Warin, *Thèse 3e cycle*, Nancy, 1973.
([5]) A. W. Simpson et D. R. Brambley, *Phys. Status-Solidi. Allem.*, 43, n° 1, 1971, p. 291-340.
([6]) J. Burke, *La cinétique des changements de phase dans les métaux*, Masson, Paris, 1965.
([7]) F. Machizaud, *Thèse d'État*, Nancy, 1973.

Laboratoire
de Physique des Dépots métalliques,
Université de Nancy I,
54000 *Nancy.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Complexes penta et tétracoordonnés du cobalt (II) et de la triméthylphosphine.* Note (*) de M. **Mohamed Zinoune**, Mme **Michèle Dartiguenave** et M. **Yves Dartiguenave**, présentée par M. Fernand Gallais.

Deux nouveaux complexes du cobalt (II), l'un pentacoordonné le dibromo-tris (triméthylphosphine) cobalt (II) et l'autre tétracoordonné le dibromo-bis (triméthylphosphine) cobalt (II), ont été isolés, caractérisés et étudiés. Aucune analogie n'est observée avec les composés correspondants du nickel (II).

Si l'action de la triméthylphosphine sur les halogénures de nickel (II) a été très étudiée [(1), (2)], il n'en est pas de même de celle qu'elle a sur les halogénures de cobalt II (1). Dans le cas du bromure de cobalt (II), les seuls travaux signalés sont ceux de Jensen et coll. (1), qui ont annoncé comme probable l'existence en solution de $CoBr_2\{P(CH_3)_3\}_2$, mais n'ont réussi à isoler aucun complexe à cause de leur instabilité.

Ce travail entre dans le cadre d'une étude générale sur la pentacoordination dans le cas du cobalt (II) et de ligands monodentés peu encombrants. En effet, la configuration électronique d^7 du cobalt (II) n'est pas spécialement favorable à la pentacoordination, et favorise même la formation de complexes dimères lorsque les coordinats sont stériquement peu encombrants [(3), (4)].

Nous reportons ici la préparation et la caractérisation du complexe pentacoordonné $CoBr_2\{P(CH_3)_3\}_3$ et du complexe tétracoordonné $CoBr_2\{P(CH_3)_3\}_2$. Une fois isolés, ces nouveaux complexes sont raisonnablement stables.

PRÉPARATION ET ANALYSE. — Dibromo-bis (triméthylphosphine) cobalt (II) : $CoBr_2\{P(CH_3)_3\}_2$: A 4.10^{-3} mole de bromure de cobalt anhydre sont ajoutés, sous un courant d'azote, 40 ml de dichlorométhane puis 10^{-2} mole de triméthylphosphine [préparée suivant la méthode de Zingaro et Mc Glothlin (5)]. La solution devient violette. Le mélange est agité sous reflux pendant 1 h, puis filtré. Une poudre vert clair est obtenue par concentration à sec, sous vide, de la solution. Son dosage correspond à la formule $CoBr_2\{P(CH_3)_3\}_x$, avec $2 < x < 3$, intermédiaire entre un complexe tétra et pentacoordonné. Ce composé est repris par 50 ml de tétrachlorure de carbone : on obtient alors une solution rouge et un solide bleu foncé. Ce solide est séparé par filtration et séché sous azote. Il est bleu foncé.

TABLEAU

	$CoBr_2\{P(CH_3)_3\}_2$	$CoBr_2\{P(CH_3)_3\}_3$
Couleur	Bleu foncé	Vert foncé
Fusion (°C) (a)	108-110	88-90
Masse molaire (b)	300 (th. 371)	(d)
Moment magnétique effectif (M. B.)	4,47	2,20
Conductibilité dans CH_2Cl_2 (à 25°C) ($\Omega^{-1}.mole^{-1}.cm^2$) (c)	0,59	0,70

(a) En capillaire scellé et sans correction de température.

(b) Par tonométrie dans le 1.1, 2.2-tétrachloroéthane.

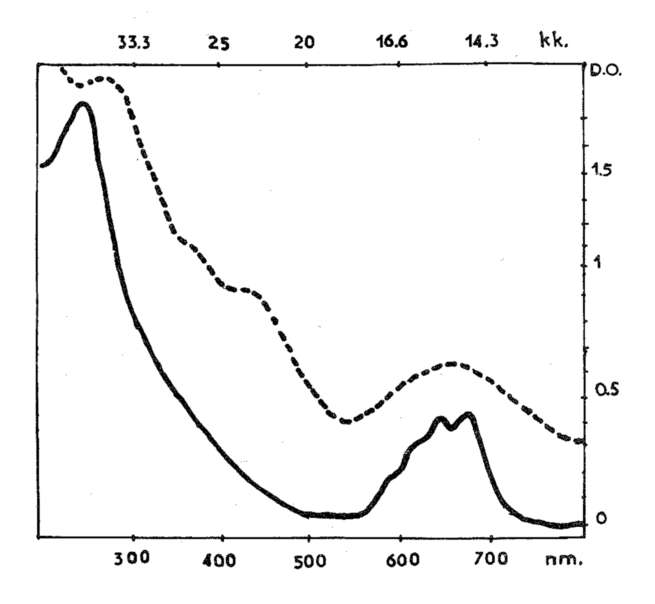
(c) Conductivités mesurées à la concentration 10^{-3} M.

(d) Décomposé par le benzène ou le 1.1, 2.2-tétrachloroéthane.

REMARQUE. — *Il est également possible d'obtenir ce produit en desséchant le composé vert clair sous vide et en présence d'anhydride phosphorique.*

Analyse : $CoBr_2 \{ P(CH_3)_3 \}_2$, calculé %, C 19,43; H 4,89; trouvé %, C 19,47; H 4,75.

Dibromo-tris (triméthylphosphine) cobalt (II) : $CoBr_2 \{ P(CH_3)_3 \}_3$: A 2.10^{-3} mole de bromure de cobalt anhydre sont ajoutés sous courant d'azote 50 ml de dichlorométhane (séché sur anhydride phosphorique et distillé) puis 8.10^{-3} mole de triméthylphosphine. Après agitation sous reflux pendant 2 h, on obtient une solution violette que l'on filtre. Un composé vert foncé, photosensible, est obtenu par évaporation à sec, sous vide de cette solution.



Spectres électroniques de $CoBr_2 \{ P(CH_3)_3 \}_3$ (- - - -) et $CoBr_2 \{ P(CH_3)_3 \}_2$ (———) à l'état solide à 295 K.

Analyse : $CoBr_2 \{ P(CH_3)_3 \}_3$, calculé %, C 24,18; H 6,08; trouvé %; C 24,39; H 6,37.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — Les résultats expérimentaux obtenus lors des différentes études, sont rassemblés dans le tableau I. Les spectres électroniques sont tracés sur la figure.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Compte tenu de l'instabilité de ces complexes, les résultats de la microanalyse sont en bon accord avec les formules proposées et prouvent qu'il s'agit bien de deux complexes différents. Ceci est d'ailleurs confirmé par des couleurs et par des points de fusion distincts.

Ces deux complexes sont cristallisés comme le montrent les diffractogrammes de rayons X (obtenus à l'aide de capillaires de Lindemann scellés) mais les systèmes cristallins ne sont pas simples. La comparaison des diffractogrammes du complexe « analytiquement » pentacoordonné $CoBr_2 \{ P(CH_3)_3 \}_3$ avec celui du complexe pentacordonné analogue du nickel $NiBr_2 \{ P(CH_3)_3 \}_3$ de structure connue ([2]) prouve qu'il n'y a pas isomorphisme entre ces deux composés. Ce résultat est intéressant, car il met

en évidence une différence de comportement entre le cobalt et le nickel vis-à-vis de la triméthylphosphine, alors que ceci n'est pas vrai vis-à-vis de la diphénylphosphine, puisque Bertrand et Plymale ont montré l'isomorphisme de $CoBr_2 \{ PH(C_6H_5)_2 \}_3$ et $NiBr_2 \{ PH(C_6H_5)_2 \}_3$ (6).

La masse moléculaire observée pour le complexe analytiquement tétracoordonné est en accord avec celle d'une espèce monomère $CoBr_2 \{ P(CH_3)_3 \}_2$. Par contre, la mesure de la masse moléculaire du complexe analytiquement pentacoordonné n'a pas été possible, car le complexe se décompose en solution : le solide vert foncé donne une solution violette.

Comme le vérifient les mesures de conductivité, les deux complexes sont des complexes moléculaires et ont pour formules

$$[CoBr_2 \{ P(CH_3)_3 \}_2]^0 \quad \text{et} \quad [CoBr_2 \{ P(CH_3)_3 \}_3]_n^0.$$

Dans le cas de $CoBr_2 \{ P(CH_3)_3 \}_2$, deux structures moléculaires limites sont à considérer : le plan carré ou le pseudo-tétraèdre. Le moment magnétique $\mu_{eff} = 4{,}47$ M. B. et les spectres électroniques, identiques à l'état solide et en solution, prouvent incontestablement que $CoBr_2 [P(CH_3)_3]_2$ possède la géométrie du pseudo-tétraèdre, aussi bien à l'état solide qu'en solution. En effet, le moment magnétique observé se situe exactement dans la gamme $4{,}3 < \mu_{eff} < 4{,}9$ M. B. des moments magnétiques observés pour les complexes du cobalt à spins non appariés et qui possèdent la géométrie tétraédrique ou pseudo-tétraèdrique (7).

Pour le complexe $[CoBr_2 \{ P(CH_3)_3 \}_3]_n^0$ trois structures peuvent être envisagées suivant les valeurs de n. Une valeur $n > 2$ est peu probable, car d'une part le complexe est très soluble, ce qui écarte la présence de polymères, et d'autre part, elle impliquerait pour le cobalt une coordinence supérieure à 6, ce qui est peu vraisemblable. La valeur $n = 2$ correspond à un complexe dimère, et la coordinence du cobalt serait alors de 6. Pour $n = 1$, le complexe est monomère et le cobalt est pentacoordonné. La mesure du moment magnétique permet de choisir entre ces deux hypothèses. En effet, les moments magnétiques relevés pour les composés du cobalt (II) à spins appariés se situent dans la gamme $1{,}8 < \mu_{eff} < 2{,}00$ M. B. si le cobalt est hexacoordonné et $1{,}90 < \mu_{eff} < 2{,}30$ M. B. si le cobalt est pentacoordonné. La valeur du moment magnétique observée ($\mu_{eff} = 2{,}20$ M. B.) prouve donc que le composé obtenu est un complexe pentacoordonné à spins appariés et qu'il a pour formule $[CoBr_2 \{ P(CH_3)_3 \}_3]$. Ce résultat est confirmé par la spectroscopie électronique, le spectre électronique représenté sur la figure ayant l'aspect caractéristique des spectres des complexes pentacoordonnés du cobalt (II) [(8) à (12)].

(*) Séance du 4 février 1974.

(1) C. A. Mc Auliffe, *Transition metal complexes of phosphorus, arsenic and antimony ligands*, Mac Millan, 1973, p. 94 et 134.

(2) J. W. Dawson, T. J. Bryant, W. T. Robinson, A. Merle, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave et H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.* (sous presse).

(3) A. Sacco et M. Freni, *Gazz. Chem. Ital.*, 89, 1959, p. 1800.

(4) L. Malatesta, *Prog. Inorg. Chem.*, 1, 1959, p. 283-379.

(5) R. A. Zingars et R. E. Mc Glothlin, *J. Chem. Engin.*, 8-2, 1963, p. 226-229.

(6) J. A. Bertrand et D. L. Plymale, *Inorg. Chem.* 5, 1966, p. 879.

(7) B. N. Figgis et R. S. Nyhlom, *J. Chem. Soc.*, 12, 1954, p. 15.

(8) J. C. Cloyd et D. W. Meek, *Inorg. Chem. Acta*, 6, 1972, p. 480.
(9) T. Nowlin et K. Cohn, *Inorg. Chem.*, 11, 1972, p. 560 et 12, 1972, p. 2907.
(10) W. E. Hill, J. Dalton et C. A. Mc Auliffe, *J. Chem. Soc.*, Dalton, 1973, p. 143.
(11) T. E. Nappier Jr et D. W. Meek, *Inorg. Chem. Acta*, 7, 1973, p. 235.
(12) J. K. Stalick, P. W. R. Corfield et D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, 12, 1973, p. 1973.

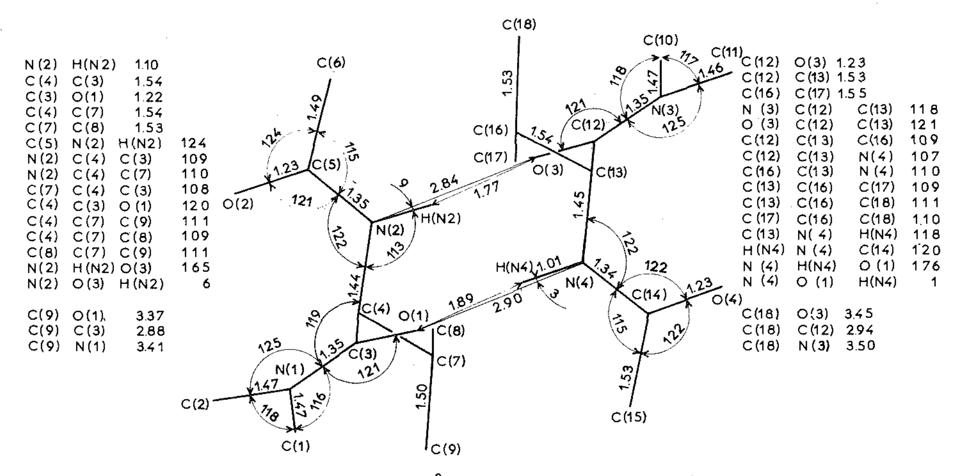
Laboratoire de Chimie minérale physique,
Laboratoire associé n° 134,
Institut de Chimie,
1, *rue Blaise-Pascal,*
67008 *Strasbourg.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure cristalline du* N-*acétyl*-DL-*valyl-diméthylamide*. Note (*) de MM. **André Aubry, Michel Marraud, Jean Protas** et **Jean Néel,** présentée par M. Jean Wyart.

Le N-acétyl-DL-valyl-diméthylamide cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial P *b c n*, avec les constantes réticulaires : $a = 27{,}18$ Å; $b = 8{,}96$ Å; $c = 17{,}94$ Å; $d_{\text{calc}} = 1{,}13$ g.cm^{-3}; Z = 16. La structure a été résolue à partir d'une méthode d'addition symbolique. L'indice résiduel R, obtenu à partir de 1 758 réflexions est de 0,069. Les deux molécules indépendantes sont quasiment identiques. Les angles φ, ψ, χ_i et ω_i sont donnés.

Les cristaux de N-acétyl-DL-valyl-diméthylamide ont été obtenus par recristallisation lente à partir d'une solution dans l'acétate d'éthyle.

L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé sur un diffractomètre automatique « Nonius » CAD 3 avec le rayonnement K_α du cuivre. Sur les 3 035 réflexions enregistrées,



Les distances sont en Å et les angles en degrés.

1 758 ont été conservées jusqu'à l'obtention des résultats. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée. La structure a été résolue par une méthode d'addition symbolique automatisée [(1), (2)]. L'affinement des coordonnées fractionnaires de chaque atome affecté d'un facteur d'agitation thermique individuel et anisotrope conduit à l'indice résiduel R = 0,069. Le tableau I donne les valeurs des coordonnées et de l'agitation thermique de chaque atome (3). La figure montre la conformation des molécules ainsi que les distances interatomiques et angles valentiels.

Nous appellerons molécule I celle composée des atomes C (1) à C (9), O (1), O (2), N (1), N (2), HN (2). La molécule II est composée des atomes restant. Les squelettes peptidiques sont contenus dans deux plans et les écarts aux plans moyens définis par une méthode de moindres carrés, figurent dans le tableau II. Les angles dièdres φ, ψ, χ_i et ω_i, calculés d'après les propositions de la commission IUPAC-IUB (4) adoptent les valeurs

TABLEAU I

Coordonnées atomiques et coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) défini par $T_j = \exp\left[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)\right]$

(L'écart type $10^4\sigma$ sur les coordonnées figure entre parenthèses)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
C(1)	2346 (2)	-765 (9)	2841 (4)	13	185	40	13	7	5
C(2)	1988 (3)	-165 (9)	4103 (4)	22	224	26	-2	-2	5
C(3)	1668 (2)	954 (6)	2918 (3)	15	112	32	15	-18	-12
C(4)	1233 (2)	1642 (6)	3342 (3)	12	96	18	-15	5	31
C(5)	1479 (2)	4151 (8)	3728 (3)	17	124	25	-10	-4	35
C(6)	1428 (3)	5779 (8)	3568 (4)	23	94	64	31	-12	-39
C(7)	752 (2)	1001 (7)	3018 (4)	11	94	30	12	-6	31
C(8)	315 (2)	1601 (12)	3467 (4)	10	253	50	23	-2	-8
C(9)	759 (3)	-674 (8)	3030 (5)	20	135	53	-2	1	-11
C(10)	87 (2)	6419 (9)	1396 (4)	15	200	44	-10	0	-13
C(11)	533 (2)	6127 (8)	190 (3)	20	162	21	-9	-11	21
C(12)	801 (2)	4820 (6)	1351 (3)	15	106	29	0	-17	7
C(13)	1237 (2)	4149 (7)	924 (3)	12	90	19	-1	7	19
C(14)	943 (2)	1694 (8)	530 (4)	19	121	18	-14	8	36
C(15)	943 (3)	25 (7)	698 (6)	33	121	64	10	-18	-33
C(16)	1721 (2)	4724 (7)	1267 (4)	12	153	37	19	-7	-4
C(17)	2160 (2)	4067 (12)	821 (5)	14	259	58	14	-13	8
C(18)	1739 (3)	6433 (9)	1258 (5)	26	143	59	-19	-10	11
O(1)	1711 (1)	1165 (5)	2250 (2)	19	199	32	-6	-9	-4
O(2)	1701 (2)	3642 (6)	4271 (3)	23	154	35	-1	-17	40
O(3)	747 (1)	4574 (5)	2019 (2)	18	217	30	-9	-2	-24
O(4)	720 (2)	2229 (6)	-5 (2)	29	149	33	9	-7	40
N(1)	1980 (2)	43 (5)	3292 (3)	15	167	27	-21	-2	0
N(2)	1240 (2)	3243 (6)	3248 (3)	16	94	31	15	-8	-7
N(3)	487 (2)	5715 (6)	973 (2)	15	133	27	-15	-6	6
N(4)	1207 (2)	2537 (6)	1000 (2)	16	80	28	18	-6	9
H(N2)	1074 (21)	3611 (90)	2722 (43)	14	125	31	0	0	0
H(N4)	1368 (22)	2058(107)	1450 (38)	14	125	31	0	0	0

indiquées dans le tableau III. L'examen du tableau II révèle un défaut de planéïté des atomes composant le premier plan peptidique de la molécule I. Cela peut s'expliquer en constatant que les distances de l'atome C (9) du résidu valyle aux atomes O (1), C (3) et N (1) de ce plan sont nettement inférieures aux distances de Van der Waals couramment admises (*voir* figure). Il semble donc qu'il y ait une contrainte stérique assez importante entre le résidu et ce plan. Son homologue de la molécule II est nettement moins déformé. L'encombrement stérique est en effet moindre car les distances analogues à celles considérées pour la première molécule sont nettement plus élevées (*voir* figure). Une telle différence

entre deux molécules sensiblement identiques ne peut s'expliquer qu'en considérant l'environnement moléculaire. L'examen de celui-ci montre que le résidu valyle de la molécule I est entouré de neuf atomes situés à des distances inférieures à 4 Å alors que son homologue de la molécule II n'est entouré que de six atomes situés à moins de 4 Å. Il est donc probable que la conformation du résidu valyle de la première molécule est beaucoup plus imposée par l'environnement que celle de la seconde.

TABLEAU II

Écarts des atomes aux plans peptidiques (Å)

Molécule I

Premier plan peptidique :

C (1) :	—0,085;	C (2) :	0,083;	C (3) :	0,027;
C (4) :	—0,092;	N (1) :	0,000;	O (1) :	0,067;

Deuxième plan peptidique :

C (4) :	0,013;	C (5) :	—0,020;	C (6) :	0,016;
N (2) :	—0,018;	O (2) :	0,009;		

Molécule II

Premier plan peptidique :

C (10) :	0,018;	C (11) :	0,008;	C (12) :	—0,015;
C (13) :	0,014;	N (3) :	—0,030;	O (3) :	0,005;

Deuxième plan peptidique :

C (13) :	—0,007;	C (14) :	—0,001;	C (15) :	—0,005;
N (4) :	0,011;	O (4) :	—0,009		

TABLEAU III

Molécule I		Molécule II	
ϕ	= -90°	ϕ	= -92°
ψ	= 122°	ψ	= 123°
$\chi_{1/C(8)}$	= 296°	$\chi_{1/C(17)}$	= 296°
$\chi_{1/C(9)}$	= 174°	$\chi_{1/C(18)}$	= 175°

Angle	Liaison	Valeur (°)	Angle	Liaison	Valeur (°)
ω_1	C(6)-C(5)-N(2)-C(4)	183	ω_1	C(15)-C(14)-N(4)-C(13)	179
ω_2	O(2)-C(5)-N(2)-C(4)	0	ω_2	O (4)-C(14)-N(4)-C(13)	358
ω_3	C(4)-C(3)-N(1)-C(1)	171	ω_3	C(13)-C(12)-N(3)-C(10)	177
ω_4	O(1)-C(3)-N(1)-C(1)	355	ω_4	O (3)-C(12)-N(3)-C(10)	358
ω_5	C(4)-C(3)-N(1)-C(2)	349	ω_5	C(13)-C(12)-N(3)-C(11)	1
ω_6	O(1)-C(3)-N(1)-C(2)	174	ω_6	O (3)-C(12)-N(3)-C(11)	183

Les molécules sont dimérisées sous la forme L-D au moyen de deux liaisons hydrogène N (2)—O (3) et N (4)—O (1) de longueurs respectives 2,84 et 2,90 Å. Les deux molécules ont leurs plans homologues sensiblement parallèles. Elles se déduisent approximativement l'une de l'autre par un pseudo-centre de symétrie.

(*) Séance du 4 février 1974.

([1]) G. Germain, P. Main et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A, 27, 1971, p. 368.

([2]) G. Germain et M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 91.

([3]) Par manque de place, nous ne donnons pas les coordonnées fractionnaires et l'agitation thermique des atomes d'hydrogène relatifs aux atomes de carbone.

([4]) *Biol. Chem.*, 9, 1970, p. 3471-3479.

A. A. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 162,
Université de Nancy I,
Centre de 2e *cycle,*
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex;*
M. M. et J. N. :
Laboratoire de Chimie physique macromoléculaire,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 23,
E. N. S. I. C.,
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectres infrarouge et Raman des isomères α des hétéropolyanions* 11 *et* 9-*tungstosilicates, métalli*-11-*tungstosilicates et tungstomolybdosilicates.* Note (*) de Mme **Claude Rocchiccioli-Deltcheff** et M. **René Thouvenot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les spectres infrarouge et Raman (1100-50 cm^{-1}) des ions $(SiW_{12}O_{40})^{4-}$, $(SiW_{11}O_{39})^{8-}$, $(SiW_9O_{34})^{10-}$, $(SiW_{11}O_{39}M'OH_2)^{n-}$ (M' : métal bivalent ou trivalent) et $(SiW_{12-x}Mo_xO_{40})^{4-}$ sont comparés en relation avec leur symétrie et leur stabilité.

Dans une Note précédente [1], nous avons présenté et discuté les spectres infrarouge et Raman d'hétéropolyacides $H_nXM_{12}O_{40}$ de structure de Keggin [2] (notés XM_{12} avec X = P, Si; M = W, Mo). Nous étudions ici comment évoluent les spectres de vibration lors du remplacement d'un ou plusieurs atomes W de SiW_{12} par un atome métallique ou par une lacune.

1. Composés lacunaires α-SiW_{11} et α-SiW_9. — Les ions $(SiW_{11}O_{39})^{8-}$ et $(SiW_9O_{34})^{10-}$, notés respectivement SiW_{11} et SiW_9, se forment par alcalinisation des solutions de SiW_{12} [[3], [4]]. Les sels de potassium pour SiW_{11} et de sodium pour SiW_9 précipitent par addition d'un excès du cation alcalin correspondant. Les études Raman sont difficiles à cause de la faible solubilité de ces sels (celle de SiW_{11} est augmentée par addition de $LiClO_4$). La région basse fréquence du spectre Raman de SiW_9 est inexploitable par suite du spectre propre de l'eau.

Les solutions de SiW_9 évoluent spontanément en SiW_{11} et en tungstate monomère. De plus, l'addition de tungstate en milieu acide à SiW_{11} et SiW_9 conduit à SiW_{12}. Ces résultats sont compatibles avec une structure de Keggin lacunaire. Dans cette hypothèse, la symétrie de l'ion SiW_{11} doit être C_s et celle de SiW_9 au plus C_{3v}. Par rapport à SiW_{12} (groupe moléculaire T_d), un tel abaissement de symétrie devrait entraîner des levées d'interdiction et de dégénérescence, d'où une augmentation du nombre de bandes malgré le nombre d'atomes moins élevé.

L'allure générale des spectres est conservée : il semble donc que l'hypothèse d'une structure de Keggin incomplète soit justifiée. On n'observe pas de levées d'interdiction et de dégénérescence. L'éclatement de la forte absorption vers 800 cm^{-1} (enveloppe de bandes) (797-725 cm^{-1} pour SiW_{11} et 808-712 cm^{-1} pour SiW_9) s'explique probablement par l'augmentation des intensités relatives de certaines de ses composantes (la raie Raman correspondante devient plus forte). D'autres modifications des intensités relatives des bandes infrarouge et des raies Raman sont d'ailleurs observées.

Dans la région des vibrations de valence, l'enlèvement progressif des atomes de tungstène entraîne une importante diminution des fréquences : en particulier la forte raie polarisée de SiW_{12} (998 cm^{-1}) passe à 963 cm^{-1} dans SiW_{11} et à 938 cm^{-1} dans SiW_9. Une telle variation traduit une diminution des constantes de force de valence : la cohésion des édifices anioniques est donc affaiblie suivant la séquence SiW_{12}-SiW_{11}-SiW_9. Ceci est compatible avec d'autres résultats : aptitude à participer à des réactions d'addition et stabilité thermique (températures de décomposition d'environ 500, 450 et 400° respectivement).

La région des déformations est relativement peu perturbée : les bandes en infrarouge ont tendance à augmenter légèrement en fréquence et à diminuer en intensité. La très forte

TABLEAU

IR : Infrarouge; R : Raman.

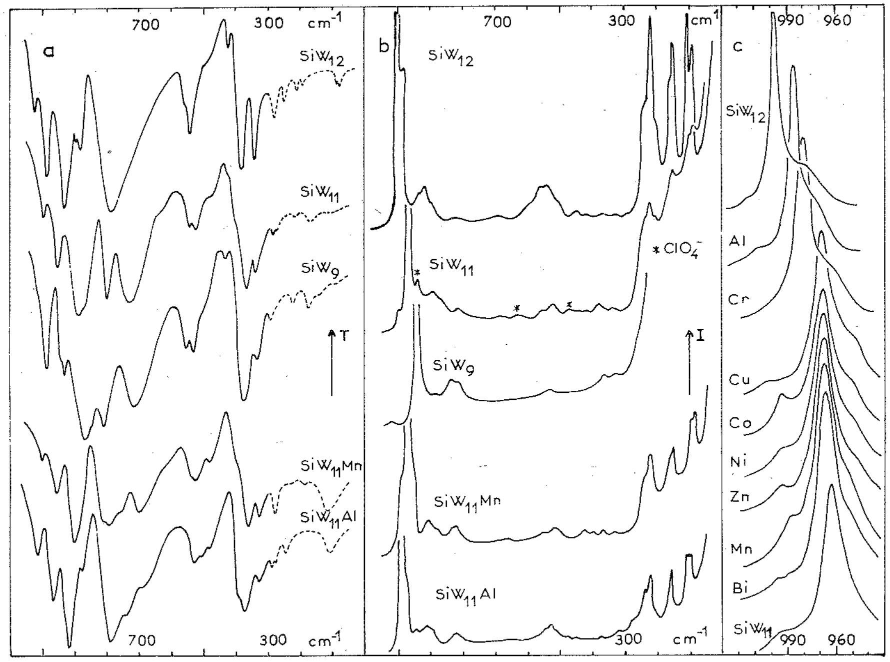
SiW_{12}		SiW_{11}		SiW_9		$SiW_{11}Mn$		$SiW_{11}Al$	
IR	R	IR	R	IR	R	IR	R	IR	R
–	–	–	–	–	1 018	–	–	–	–
1 025	1 016	1 000	–	985	–	1 002	993	1 012	1 005
–	**998**	–	**963**	–	**938**	–	**971**	–	**984**
982	981	952	948	940, 930	–	960	953	968	965
–	–	–	–	–	885	–	–	–	–
930	935	885	–	865	–	905	906	920	933
–	915	–	895	–	–	–	893	–	904
895	893	870	855	848	840	–	878	880	885
880	–	–	–	–	–	–	–	–	–
790	820	797	812	808	820	812	835	790	820
–	–	725	–	712	–	790	815	748	–
–	–	625	–	–	–	760	–	695	–
–	–	–	–	–	–	700	–	–	–
–	–	–	–	–	–	615	–	–	–
–	–	–	680	–	–	–	670	–	–
–	**675**	–	–	–	–	–	–	–	–
555	576	540	–	552	–	540	–	–	590
–	**553**	–	**552**	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	530	–	551	–	548
540	536	520	517	530	–	525	519	530	528
–	496	–	–	–	–	–	–	505	–
480	455	472	440	490	–	480	–	485	484
420	420	430	425	435	–	402	425	395	450
–	**406**	–	–	–	–	–	–	–	–
378	371	368	378	373	360	365	367	372	372
340	331	332	329	335	330	330	329	330	328
–	**307**	–	–	–	–	–	–	–	**320**
280	289	283	–	295	–	278	–	286	270
250	–	270	–	–	–	–	–	277	–
–	236	–	234	–	–	–	237	–	235
–	**220**	–	**221**	–	–	–	**221**	–	**218**
209	206	211	204	221	–	232	203	244	209
189	177	–	–	–	–	185	–	–	–
–	157	–	158	–	–	–	160	–	157
–	**151**	–	**150**	–	–	–	**151**	–	**154**
–	103	–	100	–	–	–	95	–	106
–	88	–	83	–	–	–	85	–	99
–	–	–	–	–	–	–	–	–	92
88	–	169	–	170	–	113	–	117	–
–	–	–	–	140	–	–	–	–	–
78	–	95	–	86	–	–	–	–	–

augmentation des fréquences dans l'infrarouge en dessous de 200 cm^{-1} confirme leur attribution à des vibrations externes ([1]).

Le tableau propose une filiation entre les spectres, analogue à celle présentée dans la Note précédente ([1]) (raies polarisées en gras).

2. MÉTALLI-11-TUNGSTOSILICATES $SiW_{11}M'$ ($M' = M^{II}$: Mn, Co, Ni, Cu, Zn; $M' = M^{III}$: Al, Cr, Bi). — Ces composés $(SiW_{11}O_{39}M'OH_2)^{n-}$ ont été signalés par de nombreux auteurs [(5), (6)]. Ils sont obtenus par addition du cation M' à l'ion SiW_{11}. Dans l'hypothèse d'une structure de Keggin modifiée (l'atome M' occupe le site laissé vacant par un atome de tungstène), la symétrie de l'anion est la même que celle de SiW_{11}.

L'étude porte sur les spectres en infrarouge des sels de potassium (recristallisés) et les spectres Raman des solutions aqueuses concentrées de ces composés (avec diverses exci-



(*a*) Spectres d'absorption infrarouge des sels de potassium et du sel de sodium de SiW_9 (trait plein : pastille de KBr ou poudre entre lames de CsI ou KBr; trait pointillé : pastille de polyéthylène) (spectrophotomètre « Beckman IR-12 » et interféromètre « Grubb-Parsons Cube MK-II »).

(*b*) et (*c*) Spectres Raman des ions en solution (spectromètre « Coderg PHO »).

tatrices suivant la coloration de la solution). Les résultats sont voisins de ceux obtenus pour SiW_{11} : on n'observe pas de levées de dégénérescence et d'interdiction. Dans la région des vibrations de valence, les fréquences sont plus élevées que pour SiW_{11}, tout en restant inférieures à celles de SiW_{12}. Les spectres permettent de distinguer d'une part les composés des éléments bivalents et du bismuth, et, d'autre part, les composés d'aluminium et chrome, dont la stabilité est plus grande (6). L'évolution des spectres Raman dans la région 1020-930 cm^{-1} est présentée sur la figure *c*. Les résultats relatifs à un exemple type de chaque catégorie sont consignés sur le tableau et les figures *a* et *b*.

Comme pour SiW_{11}, et pour les mêmes raisons, la forte absorption vers 800 cm^{-1} éclate en plusieurs composantes, aucune d'entre elles ne pouvant cependant être attribuée à la liaison M'—O. La raie Raman correspondante devient plus intense et se dédouble dans certains cas.

3. 12-TUNGSTOMOLYBDOSILICATES $SiW_{12-x}Mo_x$. — En dehors des extrêmes de la série $(SiW_{12-x}Mo_xO_{40})^{4-}$, nous avons étudié les composés pour lesquels $x = 1$, 2 et 3 [4]. Cette série présente une grande homogénéité. Ici encore la perte de la symétrie T_d n'entraîne pas l'apparition de bandes nouvelles : les spectres obtenus sont intermédiaires entre ceux de SiW_{12} et ceux de $SiMo_{12}$ [1], sans que l'on puisse attribuer de vibrations plus spécialement aux liaisons W–O ou Mo–O. A l'encontre des composés $SiW_{11}M'$, l'absorption vers 800 cm^{-1} reste dissymétrique sans éclatement, comme pour SiW_{12} et $SiMo_{12}$.

4. CONCLUSION. — Les spectres montrent que la cohésion de l'édifice anionique diminue quand on augmente le nombre de lacunes (passage de SiW_{12} à SiW_{11} et SiW_9). La substitution d'un ou plusieurs atomes de tungstène par du molybdène conduit à des composés rattachés à la série 12. Ceux provenant de la substitution par un atome métallique M′ (bivalent ou trivalent) sont voisins de la série 11.

(*) Séance du 28 janvier 1974.

(1) R. THOUVENOT, C. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF et P. SOUCHAY, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 455.

(2) J. F. KEGGIN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 144, 1934, p. 75.

(3) P. SOUCHAY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1951, p. 365.

(4) R. CONTANT, J. M. FRUCHART, G. HERVÉ et A. TEZE, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 199.

(5) L. C. W. BAKER, V. S. BAKER, K. ERIKS, M. T. POPE, M. SHIBATA, O. W. ROLLINS, J. H. FANG et L. KOH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2329; T. J. R. WEAKLEY et S. A. MALIK, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 2935; S. A. MALIK et T. J. R. WEAKLEY, *J. Chem. Soc.*, A, 1968, p. 2647; C. TOURNE et G. TOURNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1124; C. TOURNE, G. TOURNE, S. A. MALIK et T. J. R. WEAKLEY, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 3875.

(6) A. TEZE et P. SOUCHAY, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1525.

Laboratoire de Chimie IV,
associé au C. N. R. S., n° 146,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelle méthode d'obtention des carbonates* $Ln_2(CO_3)_3$, $n\,H_2O$, ($Ln = Dy$, Ho, Er; $2 < n < 3$). Note (*) de MM. **Jean-Pierre Coutures** et **Paul Caro**, présentée par M. Georges Chaudron.

On observe par réaction à 60°C entre du gaz carbonique saturé de vapeur et les sesquioxydes Ln_2O_3 (Dy, Ho, Er) sous forme monoclinique B, la formation de carbonates hydratés normaux, à symétrie orthorhombique, très bien cristallisés.

Dans une Note précédente (1), l'un d'entre nous a décrit les phases solides obtenues à l'équilibre sous une atmosphère de gaz carbonique dans les systèmes ternaires oxydes de terres rares-gaz carbonique-eau. Ce sont des carbonates hydratés normaux $Ln_2(CO_3)_3$, $n\,H_2O$. Récemment, on a pu montrer [(2), (3)] que par distillation des sesquioxydes yttriques à l'état liquide et par trempe de la vapeur il était possible d'obtenir ces derniers à température ambiante sous forme métastable B (monoclinique $C_{2/m}$) : Les dimensions des microcristallites déterminées par microscopie électronique sont de l'ordre de quelques dizaines d'angströms (30 à 40 Å) soit quelques mailles élémentaires permettant de prévoir une réactivité chimique importante.

TABLEAU I

$Ho_2(CO_3)_3$-2,25 H_2O

$a = 15,05_6$, $b = 9,16_5$, $c = 6,06_5$

Saturation Ho_2O_3 (B)			Saturation Ho_2O_3 (B)		
h k l	$\sin^2\theta_{obs}$	$\sin^2\theta_{calc}$	*h k l*	$\sin^2\theta_{obs}$	$\sin^2\theta_{calc}$
2 0 0	0,010 51	0,010 48	6 2 0	0,122 65	0,122 60
1 0 1	0,018 82	0,018 77	1 4 1	0,132 07	0,131 89
1 1 1	0,025 84	0,025 84	4 2 2	0,134 92	0,134 80
0 2 0	0,028 33	0,028 28	6 2 1	0,138 82	0,138 75
3 0 1	0,039 78	0,039 73	7 0 1	0,144 29	0,144 53
4 0 0	0,041 96	0,041 92	1 0 3	0,147 82	0,147 57
1 2 1	0,047 03	0,047 05	3 4 1	0,153 11	0,152 85
0 0 2	0,064 48	0,064 60	1 1 3	0,155 13	0,155 04
3 2 1	0,067 99	0,068 01	4 4 0		0,155 04
4 2 0	0,070 12	0,070 20	6 0 2	0,158 81	0,158 92
2 0 2	0,074 87	0,075 08	3 0 3	0,168 49	0,168 93
1 3 1	0,082 43	0,082 40	7 2 1	0,172 76	0,172 81
5 1 1	0,088 58	0,088 72	0 4 2	0,177 74	0,177 72
0 2 2	0,092 79	0,092 88	6 2 2	0,187 17	0,177 20
2 2 2	0,103 32	0,103 36	5 4 1	0,194 72	0,194 77
3 3 1		0,103 36	3 2 3	0,196 59	0,197 21
4 0 2	0,106 37	0,106 52	6 4 0	0,207 17	0,207 44
5 2 1	0,109 78	0,109 93	4 4 2	0,219 68	0,219 64
0 4 0	0,113 19	0,113 12	9 0 1	0,228 41	0,228 37

Nous décrivons dans la présente Note le mode opératoire utilisé et comparons les résultats avec ceux obtenus par Caro et coll. L'oxyde utilisé (forme monoclinique B obtenue par distillation) est disposé dans une nacelle en quartz placée à l'intérieur d'une enceinte

maintenue à 60°C et balayée par du gaz carbonique ($P_{CO_2} = 1$ atm) saturé de vapeur d'eau. Dans ces conditions la réaction est complète au bout de 38 h, néanmoins elle est poursuivie pendant 13 h supplémentaires. Après dessiccation sous vide dynamique pendant 4 h, on obtient des diagrammes de poudres aux rayons X caractéristiques d'un produit très bien cristallisé.

La cinétique de la réaction suivie par rayons X montre au début une décroissance de la cristallinité de la forme B de l'oxyde qui semble évoluer vers une certaine amorphisation. Les premières traces de carbonates apparaissent au bout de 10 à 12 h de réaction, après une période où la vitesse de formation est lente (période d'induction). On note au bout de 23 h une augmentation de la vitesse de réaction, la formation du carbonate étant complète au bout de 35 h.

Les avantages de ce mode de préparation par rapport à celui utilisé précédemment [1] (saturation d'hydroxydes, d'oxydes ou d'oxycarbonates dispersés dans de l'eau sous une pression de CO_2 de 1 atm) sont de plusieurs ordres. En effet la réaction est complète et sa cinétique est beaucoup plus rapide : 35 h contre 8 jours et réaction incomplète pour les oxydes yttriques. La pureté des produits obtenus est également supérieure à ceux issus de la carbonatation des hydroxydes car il est difficile de s'affranchir des agents précipitants et des anions associés initialement à l'ion terre rare. La cristallinité des carbonates obtenus est également meilleure comme le montre le tableau I, où l'on a fait figurer le diagramme de poudre observé pour $Ho_2(CO_3)_3$-2,25 H_2O, dans les cas où ce produit est synthétisé par réaction sur Ho_2O_3 (B) selon la méthode décrite précédemment. L'examen de ce tableau permet de déterminer les conditions limitant les réflexions, ces conditions étant regroupées dans le tableau II.

TABLEAU II

$h\,k\,l$:	$h+l=2n$		
$h\,k\,0$:	Sans conditions	$h\,0\,0$:	$h=2n$
$h\,0\,l$:	$h+l=2n$	$0\,k\,0$:	$k=2n$
$0\,k\,l$:	$k+l=2n$	$0\,0\,l$:	$l=2n$

La détermination de la composition en eau des produits obtenus est effectuée par thermogravimétrie sur la base d'un modèle $Ln_2(CO_3)_3$, $n\,H_2O$. Les courbes ont été établies sous courant de CO_2 (3 l/h) avec une microthermobalance symétrique (« SETARAM ») à enregistrement continu, le chauffage étant assuré par un four à résistance également symétrique. Le poids moyen des échantillons étudiés est de l'ordre de 10 mg, la vitesse

TABLEAU III

Essai	Temps de saturation (h)	ΔP total	n
1	35	31,15	2,04
2	38	31,70	2,28
3	54	31,62	2,25
4	64	31,62	2,25
5	72	31,58	2,23

$\overline{\Delta P} = 31,63$; $\bar{n} = 2,25$.

de montée en température est de 100°C/h. Ces analyses ont été effectuées sur des produits ayant subi des temps de saturation variables, le tableau III rassemblant les résultats obtenus pour $Dy_2(CO_3)_3, n\,H_2O$.

Ce résultat confirme que la teneur en eau de ce type de carbonate est curieusement fractionnaire, en accord avec les déterminations antérieures.

(*) Séance du 28 janvier 1974.

(1) P. E. Caro, M. Lemaitre-Blaise et F. Trombe, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1594.

(2) J. P. Coutures, J. Coutures, R. Renard et G. Benezech, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1203.

(3) J. P. Coutures et R. Renard, *Tenth Rare Earth Research Conference*, 30 avril-3 mai 1973, Carefree, Arizona, p. 977.

(4) P. E. Caro, J. C. Achard et O. de Pous, *Les éléments des terres rares* (*Colloque international du C. N. R. S.*, n° 180, Paris, 5 au 10 mai 1969, I, p. 285).

J.-P. C. :
Laboratoire des Ultra-Réfractaires du C. N. R. S.,
B. P. n° 5,
Odeillo,
66120 *Fontromeu;*
P. C. :
Laboratoire des Terres rares du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand*,
92360 *Bellevue*.

CHIMIE MINÉRALE. — *Les phases solides du système* Bi_2O_3-PbO : *identification et évolution en fonction de la température.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Boivin** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des phases solides du système réalisée au-dessus de 500°C révèle l'existence de cinq composés définis et de six solutions solides.

Le système oxyde de plomb-oxyde de bismuth a déjà fait l'objet de quelques travaux avec des résultats souvent contradictoires : en 1922 Belladen [1] signale l'existence de trois composés définis de formule 4 Bi_2O_3, PbO; 3 Bi_2O_3, 2 PbO et Bi_2O_3, 2 PbO alors qu'en 1962 I. N. Belyaev et N. P. Smolyaninov [2] ne mettent en évidence que le seul composé 3 Bi_2O_3, 2 PbO. L'existence d'une phase de formule 6 Bi_2O_3, PbO signalée par Sillen et Aurivillius [3] est confirmée par E. M. Levin et R. S. Roth [4]. Ces derniers montrent également la présence, à haute température, d'une solution solide cubique à faces centrées au voisinage de Bi_2O_3. La diversité des résultats obtenus justifiait une étude systématique du système Bi_2O_3-PbO menée dans le cadre de nos investigations sur les diagrammes du type Bi_2O_3-MO [6].

L'or s'est avéré être le matériau idéal pour résister à l'agressivité des constituants, mais afin d'éliminer totalement toute source de contamination, les phases mises en évidence sont indépendamment préparées par la technique de l'autocreuset à l'aide d'un four à image.

L'analyse radiocristallographique, l'analyse thermique différentielle et la diffraction X à haute température ont permis d'identifier à différentes températures les phases du système à l'équilibre. Par commodité, nous avons représenté sur l'axe des abscisses les produits résultant de la trempe d'un ensemble situé dans chacun des domaines du diagramme d'équilibre. Il n'a pas été possible de définir avec précision la ligne de liquidus en raison du comportement agressif de la phase liquide et d'une forte tension de vapeur qui modifie constamment la composition.

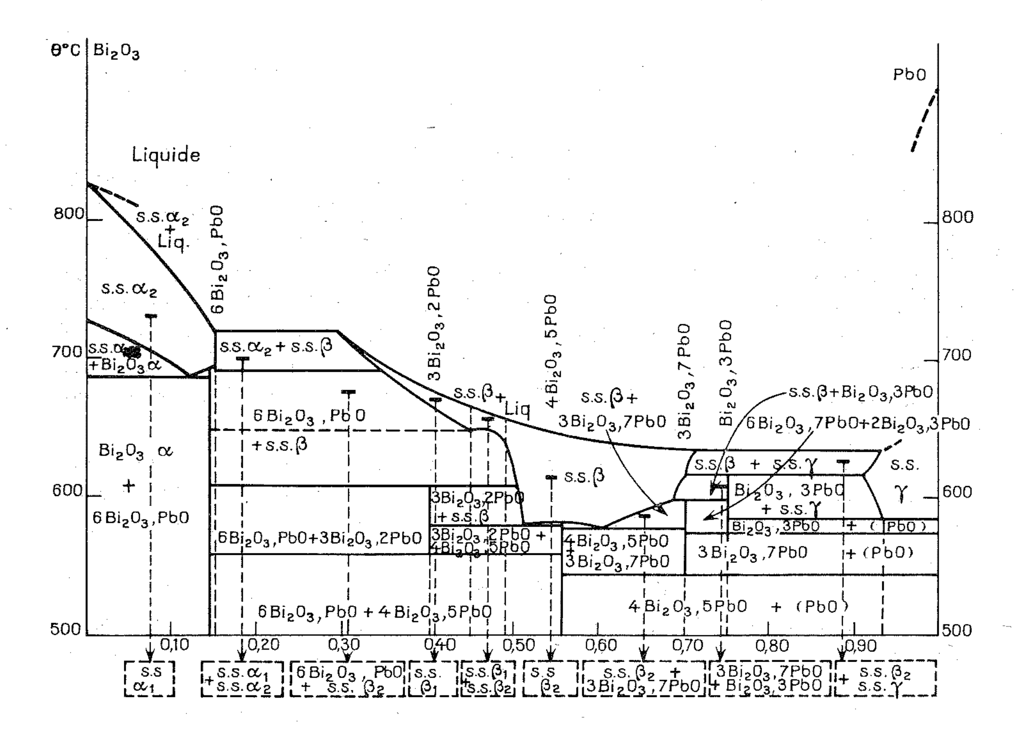
A 540°C, l'étude des échantillons recueillis après refroidissement permet de mettre en évidence les deux seuls composés définis de formule 6 Bi_2O_3, PbO ou $Bi_{12}PbO_{19}$ et 4 Bi_2O_3, 5 PbO ou $Bi_8Pb_5O_{17}$.

A 550°C, en plus des deux derniers, une phase pure se manifeste pour la fraction molaire d'oxyde de plomb $x = 0,70$ soit 3 Bi_2O_3, 7 PbO ou $Bi_6Pb_7O_{16}$.

A 570°C, l'évolution reste identique jusque $x = 0,143$. Au-delà de cette valeur l'analyse révèle l'existence d'une nouvelle phase apparaissant pure pour $x = 0,40$ ce qui correspond à 3 Bi_2O_3, 2 PbO ou $Bi_6Pb_2O_{11}$. Lorsque les mélanges s'enrichissent en oxyde de plomb, deux autres phases interviennent : 4 Bi_2O_3, 5 PbO ou $Bi_8Pb_5O_{17}$ pour $x = 0,55$ et 3 Bi_2O_3, 7 PbO ou $Bi_6Pb_7O_{16}$ pour $x = 0,70$.

A 600°C, jusque $x = 0,40$, l'analogie est complète avec les résultats de l'isotherme de 570°C. Les spectres de diffraction X des mélanges correspondant à $x > 0,40$ montrent un affaiblissement des réflexions attribuées à 3 Bi_2O_3, 2 PbO et parallèlement, l'accentuation des raies dues à une nouvelle phase. Elles demeurent seules présentes pour $x = 0,52$. De $x = 0,52$ à 0,68, les positions des réflexions évoluent progressivement caractérisant un domaine de solution solide. Celle-ci dénommée β_2 a fait l'objet

antérieurement d'une description détaillée ([5]). Au-delà de $x = 0{,}68$ coexistent les spectres de la solution solide limite et d'un nouveau composé défini de formule Bi_2O_3, 3 PbO ou $Bi_2Pb_3O_6$. Dans la zone plus riche en oxyde de plomb un étroit domaine de solution solide dénommée γ s'étend de $x = 0{,}94$ jusqu'à PbO.



La température de 630°C est la limite pour laquelle tous les échantillons demeurent solides. Pour des valeurs croissantes de x existent successivement :

- $0 < x < 0{,}143$: mélange biphasé de α-Bi_2O_3 et de $Bi_{12}PbO_{19}$;
- $x = 0{,}143$: $Bi_{12}PbO_{19}$ pur;
- $0{,}143 < x < 0{,}49$: mélange biphasé de $Bi_{12}PbO_{19}$ et de la solution limite β_2;
- $0{,}49 \leqq x \leqq 0{,}70$: domaine monophasé de β_2;
- $0{,}70 < x < 0{,}93$: mélange biphasé des solutions solides limites β_2 et γ;
- $0{,}93 \leqq x \leqq 1$: solution solide γ.

A 660°C, les spectres de α-Bi_2O_3 et de $Bi_{12}PbO_{19}$ coexistent jusqu'à la fraction molaire 0,143. Au-delà de cette valeur se manifestent les raies d'une nouvelle solution solide dénommée β_1 dont le domaine d'existence s'étend, à cette température, de $x = 0{,}42$ à 0,46. Au-delà de $x = 0{,}50$, il n'y a plus de phase solide.

A 750°C, seule la zone la plus riche en oxyde de bismuth demeure encore exploitable, tous les autres mélanges étant liquides : il s'agit de la solution solide α_1 s'étendant de Bi_2O_3 jusqu'à $x = 0{,}15$.

L'analyse thermique différentielle effectuée sur un échantillon de composition $x = 0{,}10$ met en évidence un pic endothermique à 690°C, température jusqu'à laquelle le domaine demeure biphasé. L'analyse des produits trempés après le pic montre la présence de la solution solide α_1 ; ce pic est réversible. L'analyse des phases d'un mélange ayant subi le cycle thermique complet ne montre pas, comme on pourrait s'y attendre, la présence d'un mélange biphasé de α-Bi_2O_3 et de $Bi_{12}PbO_{19}$ mais celle de la même solution solide que précédemment. L'analyse par diffraction X à haute température permet d'expliquer ce phénomène en mettant en évidence à 690°C une transformation polymorphique de α_1 en solution solide α_2. Un recuit prolongé effectué à température inférieure à 690°C entraîne la réapparition d'un mélange biphasé de α-Bi_2O_3 et de $Bi_{12}PbO_{19}$: la solution solide α_1 est donc une forme métastable de α_2.

Un phénomène identique se manifeste avec β_1 et β_2 : il est en effet possible de mettre en évidence, pour ces deux solutions solides, une forme commune stable à haute température dénommée β. Par refroidissement la solution solide β se transforme en β_1 si x est compris entre 0,29 et 0,46 et en β_2 si x est compris entre 0,49 et 0,70.

En conclusion, l'analyse des résultats obtenus permet de révéler l'existence de cinq composés 6 Bi_2O_3, PbO; 3 Bi_2O_3, 2 PbO; 4 Bi_2O_3, 5 PbO; 3 Bi_2O_3, 7 PbO et Bi_2O_3, 3 PbO et de six solutions solides. Deux d'entre elles α_2, β sont stables à haute température, trois autres sont des variétés polymorphiques des précédentes : α_1 pour α_2, β_1 et β_2 pour β. Seule γ ne subit pas de transformation. Les données cristallographiques et les considérations structurales sur chacune de ces phases font l'objet d'études en cours.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

(1) L. Belladen, *Gass. Chim. Ital.*, 52, (11), 1922, p. 160.
(2) I. M. Belyaev et N. P. Smolyananinov, *Zh. Neorgan, Khim.*, 7, 1962, p. 1126-1131.
(3) L. G. Sillen et B. Aurivillius, *Nature*, 155, (3932), 1945, p. 305-306.
(4) E. M. Levin et R. S. Roth, *J. Res. of. Wat Bur. Stand.*, 2, 1964, p. 68.
(5) J. C. Boivin, D. Thomas et G. Tridot, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1149.
(6) J. C. Boivin, D. Thomas et G. Tridot, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1105.

Laboratoire de Cristallochimie,
École Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
B. P. n° 40,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des composés graphite-trichlorure de chrome.* Note (*) de MM. **René Vangelisti**, **Guy Furdin**, **Bernard Carton** et **Albert Hérold**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action du trichlorure de chrome vers 800°C sur du graphite naturel en présence de chlore libre conduit généralement à des mélanges de deuxième et troisième stades, caractérisés par des périodes d'identité de 16,15 et 12,80 Å. Dans les composés du troisième stade, les deux sous-réseaux hexagonaux formés par les couches carbonées et par les couches d'halogénure inséré sont tournés d'un angle de 30° autour de l'axe $\vec{c}$ normal au plan des feuillets. Entre la température ambiante et celle de l'azote liquide, les propriétés magnétiques du chlorure inséré sont les mêmes que celles du chlorure libre.

Signalée par Croft en 1956 ([1]), l'insertion du trichlorure de chrome dans le graphite a été étudiée au laboratoire par Leparlier ([2]). Nous avons confirmé ses résultats et approfondi l'étude du système graphite-chlorure chromique du point de vue stabilité thermique, structure et propriétés magnétiques.

L'étude de l'action directe de la vapeur de $CrCl_3$ sur du graphite naturel de Ceylan, par la méthode du tube à deux boules, met en évidence une température optimale de réaction vers 800°C.

Aux températures inférieures à 800°C, l'augmentation de la tension de vapeur du chlorure favorise la réaction; au-dessus de 800°C, le chlorure commence à se dissocier. L'existence d'une température optimale d'insertion avait déjà été signalée par Gross ([3]) pour le chlorure cuivrique.

La présence de chlore libre accélère la réaction et évite la formation de dichlorure sans toutefois accroître la quantité de trichlorure fixé. Les produits obtenus, de couleur noire, ne dégagent aucune odeur de chlore et paraissent inaltérables à l'air. La granulométrie du graphite influe sur la réaction : l'emploi de poudres fines ($\varnothing < 40\ \mu$) conduit à des produits pris en masse, le réactif étant sans doute adsorbé en quantité importante sur la périphérie des grains, les meilleurs résultats ont été obtenus avec des paillettes de graphite naturel de 1 à 2 mm de diamètre. Dans les mêmes conditions le graphite pyrolytique n'a fixé que de faibles quantités de chlorure. La composition des produits synthétisés a été déterminée par pesée en supposant le rapport Cl/Cr égal à 3.

Les diffractogrammes (*radiation* Cu K_α) obtenus par réflexion sur des produits de composition variant entre $C_{22}CrCl_3$ et $C_{29}CrCl_3$ comportent une série de raies 00*l*, la période d'identité correspondante étant 16,15 Å. La quantité de graphite n'ayant pas participé à la réaction, quasi nulle pour le produit $C_{22}CrCl_3$ est assez importante dans le cas du produit $C_{29}CrCl_3$. Les produits de formule brute $C_{21}CrCl_3$ (*paillettes* 1-2 mm) comportent une série de raies supplémentaires qui, indexées comme 00*l*, correspondent à une période d'identité de 12,80 Å. Par analogie avec les produits graphite-chlorure ferrique ([3]), on a admis que la période d'identité de 16,15 Å correspond à un troisième stade (*composition* $C_{22}CrCl_3$ *à* $C_{29}CrCl_3$, *une partie plus ou moins importante de graphite ne participant pas à la réaction*). Le produit $C_{21}CrCl_3$ serait alors un mélange des deuxième et troisième stades; 9,45 Å étant la période d'identité d'un hypothétique premier stade.

Les diffractogrammes obtenus par transmission (*radiation* MoK_α) montrent de façon plus nette qu'en réflexion des raies fines, en plus des raies $00l$; ces raies pourraient être les réflexions $hk0$ du graphite et les réflexions (100) et (300) du chlorure chromique dans

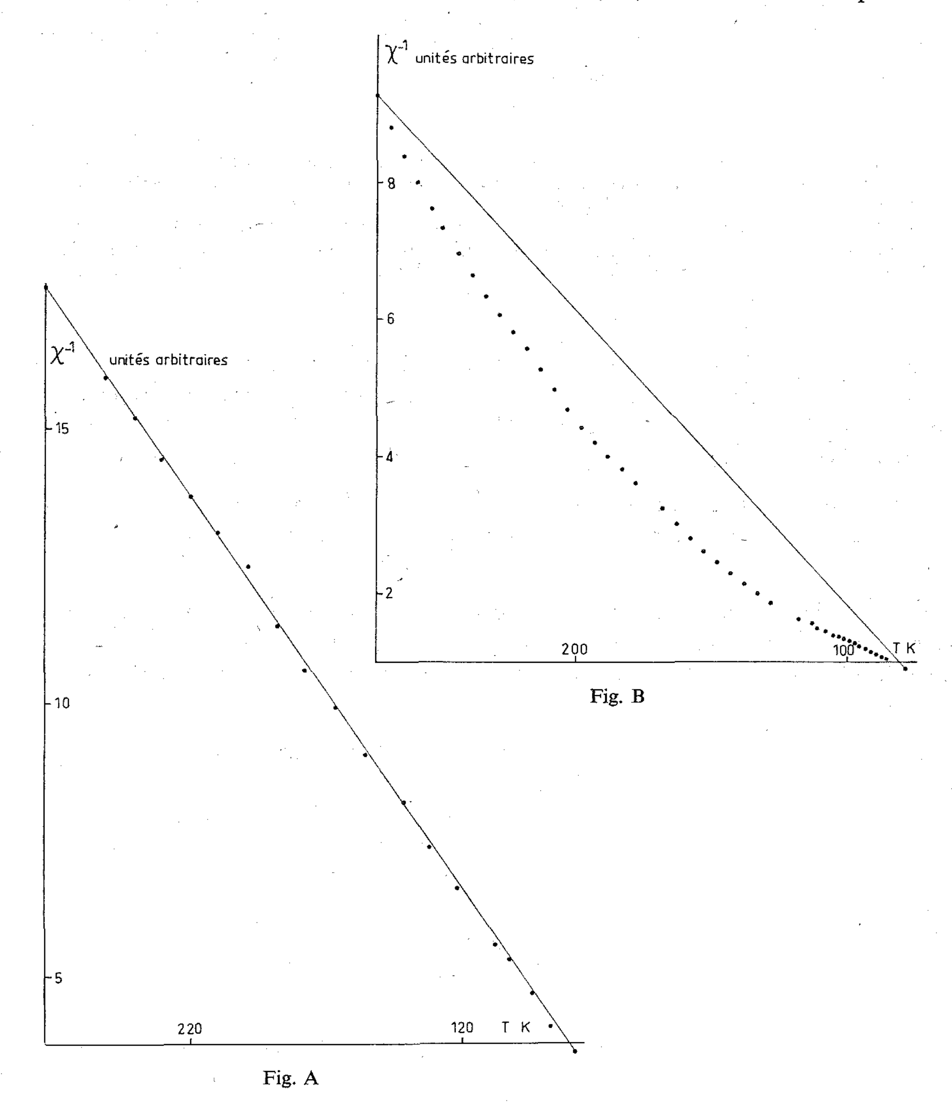


Fig. B

Fig. A

un système hexagonal. La position de la réflexion (200) du chlorure est occupée par une bande large et asymétrique.

En microdiffraction électronique, on retrouve pour les composés du troisième stade deux réseaux hexagonaux tournés d'un angle de 30° selon leurs axes $\vec{a}$, l'un pouvant correspondre au graphite, l'autre au chlorure. Il n'apparaît aucune tache permettant de supposer l'existence d'un réseau unique de paramètre a plus grand. Par contre l'absence

des taches (200) du réactif inséré confirme les résultats de l'analyse radiocristallographique. Ces observations préliminaires qui montrent la grande analogie des systèmes graphite-chlorure ferrique et graphite-chlorure chromique nous amènent à poursuivre l'étude structurale de ces composés.

Les mesures de la susceptibilité magnétique moyenne ont été faites entre la température ambiante et la température de l'azote liquide par la méthode de Faraday (4). La calibration en force est réalisée grâce à deux étalons : le chlorure chromique libre présentant un point de Néel à 14,5 K et le pyrophosphate de manganèse.

TABLEAU

	$\bar{\chi}.10^6$ à 273 K (*)	$\bar{\chi}.10^6$ à 78 K	C_M	($\theta°_K$)
Pyrophosphate de manganèse.......	110,44	364,26	8,69	— 6
$CrCl_3$..........................	48,81	255,52	1,86	32
$C_{23}CrCl_3$....................	15,24	74,20	1,62	27
$C_{29}CrCl_3$....................	11,72	56,73	1,48	27
$C_{44}CrCl_3$....................	7,22	41,78	–	–
$C_{110}CrCl_3$...................	2,16	21,90	–	–
Action directe en absence de chlore..	21,2	570	3,21	0

(*) En u. é. m. C. G. S. par gramme de produit.

Les produits graphite-$CrCl_3$ sont paramagnétiques, la susceptibilité ne varie pas avec le champ appliqué mais augmente quand la température diminue. Le tableau regroupe les résultats des mesures; les courbes $1/\chi = f(T)$ pour deux échantillons de compositions extrêmes sont représentées sur les figures. Lorsque le produit contient une quantité importante de chlorure la courbe est linéaire (*fig.* A); la température de Curie-Weiss extrapolée est de 27 $\pm$ 3° K identique à celle du chlorure libre. Le moment est de 3,60 μ_B, indiquant la présence d'ions Cr^{3+} de moment 3,85 μ_B (5) aux erreurs sur la quantité de chlorure fixé près.

Les courbes thermomagnétiques des produits pauvres en chlorure chromique ne sont plus linéaires (*fig.* B). La contribution du diamagnétisme du graphite n'ayant pas participé à la réaction permettrait d'expliquer leur courbure croissante à mesure que le taux de chlorure inséré diminue. Dans le cas d'un produit préparé à 800°C par action directe du chlorure chromique sur le graphite en l'absence de chlore, la variation de $1/\chi$ en fonction de la température est linéaire, la température de Curie-Weiss extrapolée est nulle. La valeur élevée du moment magnétique indique la présence d'ions Cr^{2+} décelés d'ailleurs par l'analyse radiocristallographique.

Les mesures magnétiques montrent donc la présence dans les composés graphite-chlorure chromique de couches de chlorure où les interactions sont semblables à celles existant dans l'halogénure libre. Des mesures à basse température sont en cours en vue de préciser la nature des interactions entre les plans d'ions magnétogènes.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

(1) R. C. Croft, *Austral. J. Chim.*, 9, 1956, p. 184.
(2) A. Leparlier, *Thèse de 3e cycle*, Nancy, 1971.
(3) B. Gross, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Nancy, 1962.
(4) G. Furdin et C. Zeller, *Comptes rendus*, 275, série B, 1972, p. 717.
(5) Foëx, *Constantes sélectionnées, Diamagnétisme et paramagnétisme*, Masson, Paris, 1957.

Université de Nancy,
Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système fluorure de plutonium IV-fluorure de thallium I.*

Note (*) de M. **José Jove**, Mme **Monique Pagès** et M. **William Freundlich**, présentée par M. Georges Champetier.

Cinq phases nouvelles ont été mises en évidence : Tl_4PuF_8, Tl_3PuF_7, Tl_2PuF_6, $Tl_7Pu_6F_{31}$ et $TlPu_3F_{13}$. Elles correspondent respectivement aux rapports molaires : 4/1, 3/1, 2/1, 7/6 et 1/3. Trois d'entre elles ont pû être indexées par isotypie avec les composés correspondants d'uranium ou de neptunium.

Nous avons récemment entrepris une étude cristallographique systématique des fluorures ternaires de transuraniens à l'état tétravalent avec les éléments monovalents. Dans le système fluorure de neptunium-fluorure de thallium (1), nous avions identifié sept phases ternaires correspondant aux formules : Tl_4NpF_8, Tl_3NpF_7, Tl_2NpF_6, $Tl_7Np_6F_{31}$, $TlNpF_5$, $TlNp_3F_{13}$ et $TlNp_6F_{25}$. Cette étude a été étendue au système tétrafluorure de plutonium-fluorure de thallium. Le tétrafluorure de plutonium est synthétisé par action de HF gazeux sur le bioxyde de plutonium en milieu oxydant. La préparation de TlF a déjà été décrite (1). Les mélanges PuF_4-TlF sont recuits à des températures convenables dans des microbombes de nickel, sous atmosphère d'argon. L'identification des phases effectuée par diffraction X a mis en évidence cinq composés de rapports molaires TlF/PuF_4 : 4/1, 3/1, 2/1, 7/6 et 1/3, correspondant aux formules : Tl_4PuF_8, Tl_3PuF_7, Tl_2PuF_6, $Tl_7Pu_6F_{31}$ et $TlPu_3F_{13}$.

Tl_4PuF_8. — Cette phase est synthétisée par recuit à 260°. Son spectre de diffraction X ressemble à celui du composé correspondant du neptunium.

Tl_3PuF_7. — Préparé à 330°, ce composé est stable à basse température contrairement à son homologue Tl_3NpF_7 obtenu seulement après trempe. Par isotypie avec Tl_3NpF_7 il s'indexe dans le système cubique avec $a = 9{,}30$ Å. Dans ce type de composés, le cation tétravalent a la coordinence 7 et le polyèdre « PuF_7 » est une pyramide pentagonale.

TABLEAU I

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Tl_2PuF_6	4,00	6,90	11,43
Tl_2UF_6-α	4,07	6,97	11,56
Tl_2NpF_6	6,88	12,04	7,50
Rb_2UF_6-α	6,96	12,04	7,60

Tl_2PuF_6. — Ce fluorure s'obtient facilement à 400°. Il est isotype du composé Tl_2UF_6-α (2), orthorhombique, groupe d'espace P m C 2_1 ou P m C m, forme basse température (tableau II). Signalons que le composé Tl_2NpF_6 est isotype du composé Rb_2UF_6-α (3), orthorhombique, groupe d'espace C m C m. Les paramètres de leurs mailles cristallines sont reportés dans le tableau I.

TABLEAU II

d_{mes}	d_{calc}	h k l	I/I₀	d_{mes}	d_{calc}	h k l	I/I₀
5,88	5,91	0 1 1	m	2,37	2,38	1 2 2	F
5,66	5,71	0 0 2	m	2,33	2,33	1 0 4	F
4,06	4,00	1 0 0	m	1,99	2,00	2 0 0	m^+
3,45	3,46	0 2 0	TF	$1,97_3$	1,98	0 3 3	m^-
3,34	3,34	0 1 3	TF	$1,96_9$	1,966	1 3 1	m^-
3,30	3,31	1 1 1	TF	$1,93_1$	1,928	1 2 4	m^+
3,28	3,28	1 0 2	F	$1,91_2$	1,907	1 1 5	m^+
2,56	2,56	1 1 3	f	$1,90_3$	1,905	0 0 6	f
2,54	2,55	1 2 1	f	$1,73_0$	1,730	2 2 0	F

$Tl_7Pu_6F_{31}$. — Ce composé, toujours accompagné de Tl_2PuF_6, est isotype de $Tl_7Np_6F_{31}$, rhombohédrique. Il a été indexé dans le système hexagonal avec les paramètres (tableau III).

$TlPu_3F_{31}$. — Cette phase s'obtient à 400°. Elle présente un spectre analogue à celui de $TlNp_3F_{13}$, qui en absence de monocristaux n'a pas encore pû être indexé.

TABLEAU III

	a (Å)	b (Å)
$Tl_7Np_6F_{31}$	15,18	10,41
$Tl_7Pu_6F_{31}$	15,08	10,35

Si on compare les systèmes NpF_4/TlF et PuF_4/TlF, on remarque que les fluorures ternaires obtenus, pour un même rapport molaire TlF/AF_4, sont isotypes excepté Tl_2AF_6 (A = Np, Pu). Par ailleurs les phases $TlAF_5$ et TlA_6F_{25} difficilement préparées pour le neptunium n'ont pas pû être synthétisées pour le plutonium. Cette étude comparative sera poursuivie.

(*) Séance du 28 janvier 1974.

(1) J. JOVE, M. PAGÈS et W. FREUNDLICH, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 14, n° 2, 1973, p. 77-86.
(2) D. AVIGNANT et J. C. COUSSEINS, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 2151.
(3) F. H. KRUSE, *J. I. N. C.*, 33, 1971, p. 1625.

Laboratoire Curie,
Institut du Radium,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les combinaisons* K_2CS_4, 1/2 H_2O *et* K_2CS_4, CH_3OH.
Note (*) de M. **Madani Abrouk**, présentée par M. Georges Champetier.

Obtention et caractérisation infrarouge. Les interactions entre méthanol, ou eau, et sel paraissent relever d'un type d'association relativement lâche.

Le solide de composition définie K_2CS_4, CH_3OH cristallise lors de la préparation du perthiocarbonate de potassium dans le méthanol et son domaine thermique d'existence est remarquable compte tenu de la fragilité du sel K_2CS_4 ([1]). Toutefois, son existence n'est pas révélée par tensiométrie dans le système $K_2CS_{4\ sol}$-CH_3OH_{vap}.

L'hydratation du perthiocarbonate de potassium sous une tension convenable de vapeur d'eau fournit une phase contenant entre 0,4 et 0,6 mole d'eau par mole de sel ([1]). Le solide de composition définie K_2CS_4, 1/2 H_2O s'obtient par une réaction de déplacement :

$$\text{(I)} \qquad K_2CS_4,\ CH_3OH+H_2O_{vap} \rightarrow K_2CS_4,\ 1/2\,H_2O+CH_3OH_{vap}$$

sous une tension de vapeur d'eau de 5 mm de mercure à 20°C.

Les deux solides K_2CS_4, CH_3OH et K_2CS_4, 1/2 H_2O ont été examinés par spectrographie infrarouge, ainsi que le sel K_2CS_4 (*fig.*).

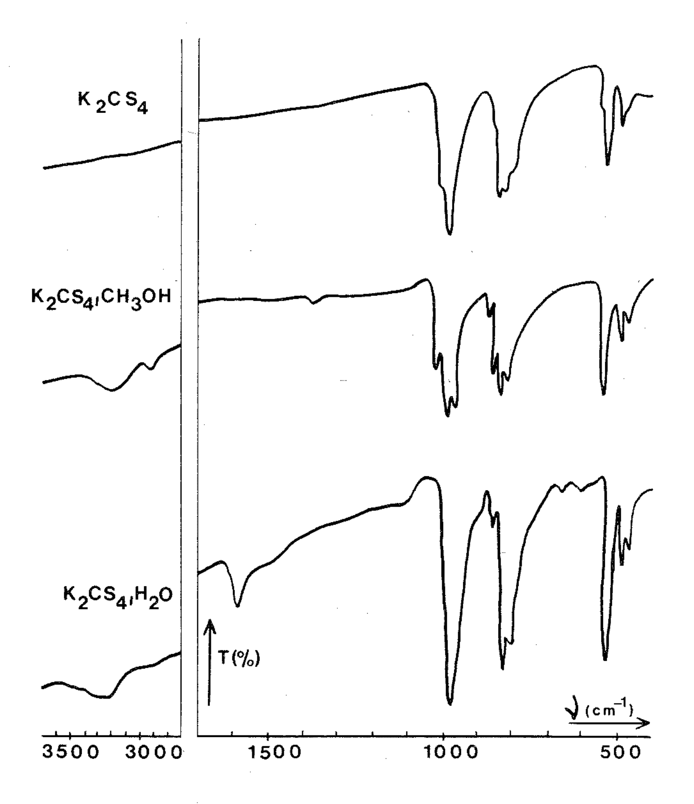
Le spectre du groupement perthiocarbonate CS_4^{2-} s'interprête à partir de celui du groupement trithiocarbonate CS_3^{2-} qui appartient au groupe ponctuel de symétrie D_{3h}. Le passage du groupe trithio au groupe perthio se traduit en principe par une diminution de symétrie avec apparition de fréquences initialement inactives en infrarouge, et par un dédoublement de vibrations dégénérées ([2]). Ainsi, la vibration de valence C—S symétrique, ν_s ou ν_1 (A'_1) à 520 cm^{-1}, devient active; la vibration de valence C—S doublement dégénérée, ν_d ou ν_3 (E'_1) à 905 cm^{-1}, est dédoublée. C'est bien ce que révèlent nos produits dans les spectres desquels on note une bande ν_s forte à 530 cm^{-1}, et le dédoublement de ν_d en ν_a à 985 cm^{-1} et ν_b à 840 cm^{-1}. Ce dédoublement est d'ailleurs comparable à celui manifesté par le perthiocarbonate de sodium (ν_a : 980 cm^{-1}; ν_b : 840 cm^{-1}) ([3]).

Les trois bandes ν_s, ν_a et ν_b, dont l'attribution au groupe CS_4^{2-} ne fait pas de doute, se retrouvent pratiquement inchangées dans les spectres des solides K_2CS_4, 1/2 H_2O; K_2CS_4, CH_3OH.

Le spectre de la combinaison K_2CS_4, 1/2 H_2O est relativement simple. En plus des bandes de CS_4^{2-}, on y relève, avec une intensité relative d'ailleurs petite, des bandes caractéristiques de l'eau, quelque peu étalées à 3 440 et 3 280 cm^{-1}, et à 1 610 cm^{-1}. Ces nombres d'onde ont des valeurs proches de celles attribuées généralement à l'eau liquide, et de toute manière intermédiaires entre celles de la vapeur idéale (3 600 et 1 590 cm^{-1}) et celles de la glace ([4]). Il est plausible d'admettre que dans la combinaison considérée, l'eau n'est pas libre mais quelque peu liée et que son état de liaison ressemble à celui qu'on trouve dans le liquide.

Pour le spectre du solide K_2CS_4, CH_3OH les bandes autres que celles du groupe CS_4^{2-} sont examinées en fonction des données sur le méthanol vapeur ([5]) et le méthanol liquide ([6]). Notons que seules les bandes relativement fortes apparaissent :

– Groupe OH : La bande à 3 200 cm^{-1} s'attribue à la vibration fondamentale de valence OH, l'abaissement du nombre d'onde par rapport au méthanol vapeur (3 679 cm^{-1})



étant l'indice de l'existence d'une liaison hydrogène. Cette fréquence (3 200 cm^{-1}) est comparable à celle observée dans le composé d'addition $CoCl_2$, 2 CH_3OH (3 180 cm^{-1}) pour lequel une conclusion identique a été retenue ([7]).

– Groupe CO : La fréquence 1 025 cm^{-1} relevée pour ν_a-CO avec la combinaison est proche de celle qui correspond au méthanol liquide (1 029 cm^{-1}).

– Groupe CH_3 : Les deux fréquences de vibration $\nu(CH_3)$ à 2 940 et 2 830 cm^{-1}, de la combinaison sont aussi très voisines des fréquences correspondantes du méthanol liquide (2 934 et 2 822 cm^{-1}).

En conclusion, les bandes du groupe CS_4^{2-} se retrouvent pratiquement inchangées avec le sel K_2CS_4 et les composés d'addition examinés. Avec ces derniers, les nombres d'onde des bandes attribuables à l'eau ou au méthanol ont des valeurs proches de celles trouvées respectivement pour ces substances dans leur état liquide. L'interaction paraît donc relever essentiellement d'un type d'association relativement lâche. De ce fait, et tenant compte

aussi du caractère polaire plus marqué de l'eau, la réaction de déplacement (I) ne doit pas surprendre.

(*) Séance du 11 février 1974.

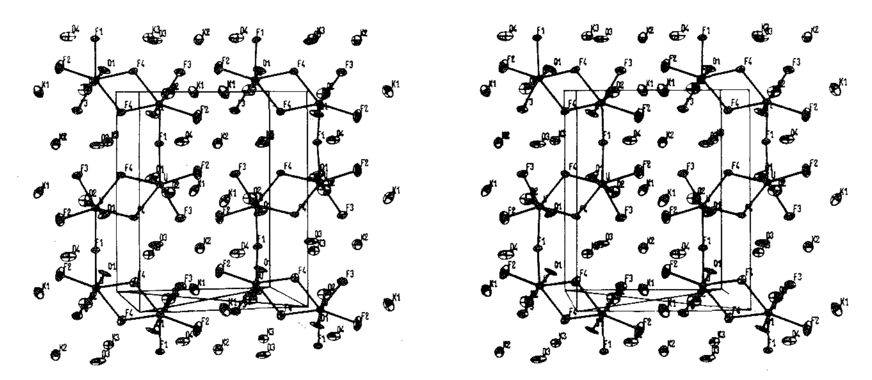
(1) S. Pelloux et M. Abrouk, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1724.
(2) Krebs, Müller et Gattow, *Z. Naturforsch.*, 20 *b*, 1965, p. 1017.
(3) S. Pelloux, *Thèse* (*Rev. Chim. min.*, 3, 1970, p. 133).
(4) Eisenberg et Kauzmann, *The structure and properties of water*, Oxford, Clarendon Press, 1969.
(5) Margottin-Maclou, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 634.
(6) Zerbi, Overend et Crawford Jr, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 122.
(7) Bkouche-Waksman, *Thèse Doctorat d'État*, Paris, 1968.

Université Paris VI,
Laboratoire de Chimie II,
Tour 54,
4, *place Jussieu,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Comparaison de l'ion polynucléaire* $[(UO_2)_2F_7]^{3-}$ *avec les ions binucléaires* $[(UO_2)_2F_8]^{4-}$ *et* $[(UO_2)_2F_9]^{5-}$. Note (*) de MM. **Nguyen Quy Dao** et **Sadok Chourou**, présentée par M. Paul Bastien.

La structure cristalline du composé $K_3(UO_2)_2F_7$-2 H_2O faite par diffraction des rayons X sur un monocristal a permis de mettre en évidence l'existence d'ions polynucléaires formant une chaîne dont chaque maillon peut être considéré comme ayant la formule $[(UO_2)_2F_6\text{-}F_{2/2}]_\infty^{3-}$.

La structure cristalline du composé $K_3(UO_2)_2F_7$-2 H_2O a été déterminée au laboratoire dans le cadre des études systématiques sur les complexes de l'ion uranyle avec des halogénures. Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un nouvel ion polynucléaire que nous proposons de décrire.



Vue stéréoscopique de la structure du composé $K_3(UO_2)_2F_7$-2 H_2O

Le composé $K_3(UO_2)_2F_7$-2 H_2O cristallise dans le système monoclinique :

$$a = 9{,}275 \pm 0{,}002\,\text{Å}; \quad b = 11{,}592 \pm 0{,}004\,\text{Å}; \quad c = 6{,}225 \pm 0{,}002\,\text{Å};$$
$$\beta = 94^\circ 34' \pm 1'.$$

Le groupe spatial est P $2_1/m$. L'étude de la structure a été faite en utilisant un cristal sphérique de rayon 0,175 mm; 1 530 réflexions ont été enregistrées sur le diffractomètre semi-automatique à trois cercles « ENRAF-NONIUS-DELFT », la longueur d'onde utilisée est celle du K_α du molybdène. Les corrections de Lorentz, de polarisation, de l'absorption et de la diffusion anomale ont été effectuées.

La position atomique de l'uranium a été déterminée à partir des projections de la fonction de Patterson sur deux plans principaux; celles des atomes de potassium à partir de la densité électronique tridimensionnelle et les atomes légers ont été localisés sur la série différence tridimensionnelle.

L'affinement des paramètres atomiques a été effectué à l'aide du programme SAPHIR de Busing, Martin et Lévy (1); pour le dernier affinement le facteur de reliabilité est de 0,069.

La structure obtenue confirme celle donnée par Michailov, Yudovenko, Kouznetzov et Davidovich (2) et qui a paru au cours de notre étude. Cependant nos résultats,

TABLEAU I : Coordonnées et coefficients d'agitation thermique des atomes

x	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
U	0,18179(9)	0,05845(7)	0,4041(1)	0,00409(8)	0,0172(4)	0,00112(1)	0,00011(8)	0,00073(8)	0,00002(12)
K_1	0,5	0,0	0,0	0,009(1)	0,0066(8)	0,015(2)	0,0017(8)	0,002(1)	0,0
K_2	0,565(1)	0,25	0,547(1)	0,007(1)	0,0056(7)	0,018(2)	0,0	-0,002(1)	0,0
K_3	0,929(1)	0,25	0,881(1)	0,009(1)	0,0041(6)	0,013(2)	0,0	0,0	0,0
F_1	0,199(2)	0,25	0,538(3)	0,006(3)	0,002(1)	0,017(6)	0,0	0,0	0,0
F_2	0,395(2)	0,122(1)	0,299(3)	0,007(2)	0,004(1)	0,031(6)	-0,002(1)	-0,006(3)	-0,006(2)
F_3	0,721(1)	0,090(1)	0,767(3)	0,009(2)	0,003(1)	0,018(5)	0,0	0,0	0,0
F_4	0,974(1)	0,097 (1)	0,575(3)	0,007(2)	0,0016(9)	0,030(5)	0,0	0,007(2)	0,003(2)
O_1	0,099(2)	0,108(2)	0,164(5)	0,010(3)	0,004(2)	0,034(9)	0,0	0,008(4)	0,0
O_2	0,275(3)	0,010(1)	0,652(3)	0,013(3)	0,004(1)	0,008(5)	0,0	0,0	0,0
O_3	0,791(4)	0,25	0,266(6)	0,020(6)	0,0	0,022(9)	0,0	0,0	0,0
O_4	0,406(4)	0,25	0,903(6)	0,019(7)	0,004(2)	0,02(1)	0,0	0,0	0,0

beaucoup plus précis, permettent une meilleure discussion sur la position des atomes légers et sur des modes de condensation dans l'édifice polynucléaire.

Le tableau I donne les positions et les facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes. La figure représente une vue stéréoscopique de la structure.

TABLEAU II : Caractéristiques structurales du maillon $[(UO_2)_2F_6\text{-}F_{2/2}]_\infty^{3-}$

distances	angles
U - U = 3,926 (2) Å	O_1 - U - O_2 = 178 (2)°
U - O_1 = 1,80 (4) Å	F_1 - U - F_2 = 76 (1)°
U - O_2 = 1,73 (4) Å	F_2 - U - F_3 = 74 (1)°
U - F_1 = 2,37 (3) Å	F_3 - U - F_4 = 72 (1)°
U - F_2 = 2,23 (3) Å	F_4 - U - F'_4 = 66 (1)°
U - F_3 = 2,26 (3) Å	F'_4 - U - F_1 = 72 (1)°
U - F'_4 = 2,34 (3) Å	U - F_1 - U = 139 (1)°
U - F'_4 = 2,34 (3) Å	U - F_4 - U = 114 (1)°

La structure se compose d'ions K^+, de molécules d'eau et de chaînes d'icns complexes polynucléaires. Chaque maillon de la chaîne dont les caractéristiques sont données par le tableau II peut être désigné conventionnellement par $[(UO_2)_2F_6\text{-}F_{2/2}]_\infty^{3-}$. Ce maillon est tout à fait semblable à l'ion binucléaire $(UO_2)_2F_8^{4-}$ mis en évidence au laboratoire dans la structure des composés $M_2UO_2F_4\text{-}H_2O$, avec M = Cs, Rb [(3), (4)]; ce dernier a été considéré comme le résultat d'une condensation par mise en commun de deux atomes de fluor appartenant à deux ions $UO_2F_5^{3-}$ ayant la configuration bipyramide pentagonale. Nous remarquons que les angles et les distances du maillon ne diffèrent pas de celles de l'ion binuléaire à l'état discret sauf que les liaisons $U-F_1$ liant deux maillons de la chaîne sont plus longues que dans l'ion discret : 2,37 Å au lieu de 2,23 Å. Cette mise en commun d'un atome de fluor pour assurer la liaison entre deux maillons de la chaîne est à rapprocher aussi à celle existant dans l'ion binucléaire $(UO_2)_2F_9^{5-}$ du composé $K_5(UO_2)_2F_9$ (5) dans lequel deux ions $UO_2F_5^{3-}$ mettent en commun un atome de fluor.

(*) Séance du 4 février 1974.

(1) W. R. Busing, K. O. Martin et H. A. Lévy, *Fortran Crystallographic Least-Square Program*, O. R. N. L., 1952.
(2) Y. N. Michailov, A. A. Yudovenko, V. G. Kouznetzov et R. L. Davidovich, *J. Chem. Struc.*, 8, 1972, p. 942.
(3) Nguyen Quy Dao, *Acta Cryst.*, B 28, 1972, p. 2011.
(4) H. Brusset, Nguyen Quy Dao et A. Rubinstein-Auban, *Acta Cryst.*, B, 28, 1972, p. 2617.
(5) Nguyen Quy Dao et S. Chourou, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 745.

Institut de Chimie,
École centrale des Arts
et Manufactures,
92290 *Chatenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et stéréochimie de diépoxydes cyclaniques symétriques.* Note (*) de MM. **Henri Christol, Mohammad Darvich,** Mlles **Francine Pietrasanta** et **Françoise Plénat**, présentée par M. Henri Normant.

L'attribution de structures de diépoxydes diastéréo-isomères *dl* et méso, provenant de l'oxydation du dicyclohexényle-1.1' et du dicyclopenténylе-1.1', est réalisée à partir des diols disecondaires qui en sont issus.

Nous avons réalisé la synthèse de diépoxydes, sachant que de tels composés sont connus pour leur aptitude à inhiber (ou, au contraire, à provoquer) des tumeurs ([1]).

L'action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque, en milieu éthéré, sur le dicyclohexényle-1.1' conduit à 72 % de produit constitué de 83 % de diépoxyde *dl* **2** et 17 % de diépoxyde meso **3**.

Les structures de ces composés ont été démontrées de la façon suivante :

1° Il s'agit effectivement de diépoxydes diastéréo-isomères.

2 : F 52°C (sublimé) (calculé %, C 74,22; H 9,27; O 16,49; trouvé %, C 74,26; H 9,27; O 16,47); RMN ($\delta \times 10^{-6}$, $CDCl_3$) : 3,11 (2 H); 2,4-0,8 (16 H).

3 : F 59°C (sublimé) (trouvé %, C 73,80; H 9,40; O 16,80); RMN ($\delta \times 10^{-6}$, $CDCl_3$) : 3,11 (2 H); 2,4-0,8 (16 H).

Chacun des composés, réduit par $LiAlH_4$, conduit au dihydroxy-1.1' dicyclohexyle-1.1' **4**, F 130°C ([2]).

2° Par action du système BH_3/BH_4Li ([3]), le diastéréo-isomère **2** conduit, à côté d'un diol secondaire tertiaire, F 94°C, à 43 % de dihydroxy-2.2' dicyclohexyle-1.1' **5**, F 178°C (benzène) (calculé %, C 72,72; H 11,11; trouvé %, C 72,86; H 11,15); RMN ($\delta \times 10^{-6}$, $CDCl_3$ 3/DMSOd_6 2) : 3,93 (2 H; protons carbinoliques); 3,48 (2 H; proton hydroxyliques); 2,4-0,8 (18 H); infrarouge (5×10^{-3} M, CCl_4) : 3 628 cm^{-1}.

Le diastéréo-isomère **3** conduit à un composé organo-boré, F 172°C, au dihydroxy-1.1' dicyclohexyle-1.1' **4** et, avec un faible rendement, au dihydroxy-2.2' dicyclohexyle-1.1' **6**, F 180°C (éther de pétrole-benzène) (calculé %, C 72,72; H 11,11; trouvé %, C 72,4; H 11,2); RMN ($\delta \times 10^{-6}$, DMSO-d_6) : 4,31 (2 H; protons hydroxyliques); 3,95 (2 H; protons carbinoliques); 1,9-0,8 (18 H); infrarouge (5×10^{-3} M, CCl_4) : 3 618 et 3 438 cm^{-1}.

Le spectre infrarouge du diol **6** traduit donc la présence d'une très forte liaison hydrogène intramoléculaire. Cette constatation, jointe à celle de l'absence de liaison hydrogène intramoléculaire dans le diol **5**, implique que le diol **6** possède la configuration méso, le diol **5** étant de configuration *dl*. Par récurence, le diépoxyde **3** est méso et son diastéréo-isomère **2** est *dl*.

2 ⟶ 5 (OH, OH) ⟶ 7 (O, O)

3 ⟶ 6 (OH, HO) ⟶ 8 (O, O)

3° L'oxydation du diol *dl* **5** par le système CrO_3-pyridine [4] conduit au dioxo-2.2′ dicyclohexyle-1.1′ *dl* **7**, encore inconnu; F 32°C (calculé %, C 74,22; H 9,27; trouvé %, C 73,6; H 9,13); infrarouge (0,2 M, CCl_4), $\nu_{c=O}$: 1 710 cm^{-1}.

Soumis à la même réaction, le diol méso **6** donne le dioxo-2.2′ dicyclohexyle-1.1′ méso **8**, F 69°C, dont le spectre infrarouge est identique à celui d'un échantillon authentique [[5], [6]].

Parallèlement aux travaux précédents, l'oxydation du dicyclopentényle-1.1′ conduit à 84 % d'un mélange de diépoxydes constitué de 68 % d'un diastéréo-isomère, F 38°C (calculé %, C 72,28; H 8,43; trouvé %, C 72,18; H 8,50), RMN ($\delta \times 10^{-6}$, $CDCl_3$) : 3,45 (2 H); 2,5-1,1 (14 H), et 32 % d'un diastéréo-isomère liquide (trouvé %, C 72,17; H 8,66), RMN ($\delta \times 10^{-6}$, $CDCl_3$) : 3,45 (2 H); 2,5-0,8 (14 H). Ces deux composés, traités séparément par $LiAlH_4$, conduisent au dihydroxy-1.1′ dicyclopentényle-1.1′, F 109°C [2]. La détermination de stéréochimie, par une méthode analogue à celle décrite plus haut, est en voie d'achèvement.

Les mêmes recherches ont été entreprises en série cyclopentène-1′ yl-1 cyclohexénique.

(*) Séance du 28 janvier 1974.

[1] W. C. Ross, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2257; S. M. Kupchan, R. J. Hemingway et R. M. Smith, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 3898.

[2] E. B. Barnett et C. A. Lawrence, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1104.

[3] H. C. Brown et N. M. Yoon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2686.

[4] R. Ratcliffe et R. Roderhost, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 4000.

[5] R. Criegge et H. G. Reinhardt, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 102.

[6] T. Hiyama, H. Taguchi, S. Fujita et H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1972, p. 1863.

École Nationale Supérieure de Chimie,
8, *rue de l'École-Normale,*
34075 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'addition des organozinciques allyliques aux alcynes vrais, aux alcools et aux acétals α-acétyléniques vrais, et aux magnésiens vinyliques.* Note (*) de MM. **Yves Frangin** et **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Henri Normant.

Les organozinciques allyliques s'additionnent régulièrement, une fois ou deux, aux alcynes vrais et aux alcools α-acétyléniques vrais. La double addition, qui n'est parfois pas observée sur l'acétylénique lui-même, peut être réalisée lorsqu'on métalle préalablement ce dernier par le magnésium.

La réaction du bromure d'allylzinc avec le diéthoxy-1.1 propyne conduit, suivant les conditions, à divers composés cyclopropaniques.

Les produits primaires d'addition des organozinciques allyliques aux magnésiens vinyliques subissent facilement une réaction de couplage, avec formation de triènes, de bromure de magnésium et de zinc.

Dans une Note précédente l'un de nous avait signalé l'addition des organozinciques allyliques au phénylacétylène, à l'alcool propargylique et aux magnésiens vinyliques ([1]). Nous présentons, ici, nos premières généralisations de ces réactions.

ADDITIONS SUR LES HYDROCARBURES ACÉTYLÉNIQUES VRAIS. — Un hydrocarbure acétylénique vrai, ou son dérivé magnésien, est susceptible d'additionner une ou deux molécules d'organozincique allylique suivant le schéma

$$\begin{matrix} R-C\equiv CH \\ \text{ou} \\ R-C\equiv CMgBr \end{matrix} \xrightarrow[(2)\ H_3O^+]{(1)\ CH_2=C(R')-CH_2ZnBr} \left\{ \begin{matrix} CH_2=C(R)-CH_2-C(R')=CH_2 & \mathbf{1} \\ CH_3-C(R)[CH_2-C(R')=CH_2]_2 & \mathbf{2} \end{matrix} \right.$$

Les pourcentages de **1** et de **2** obtenus dépendent de la température et de la durée réactionnelles, et du fait que l'hydrocarbure de départ ait été préalablement transformé, ou non, en organomagnésien, ainsi qu'il apparaît dans les tableaux I et II.

TABLEAU I

$$R—C\equiv CH + CH_2=C(R')—CH_2ZnBr \rightarrow \mathbf{1} + \mathbf{2}$$

R	R'	Conditions	Rdt %	**1** %	**2** %
C_6H_5	H	*a*	73	92	8
C_6H_5	CH_3	*b*	66	100	0
H	H	*a*	30	(*)	100
n C_8H_{17}	H	*a*	72	61	39
$C_2H_5—CH(CH_3)—CH_2—$	H	*a*	40	88	12

(*) Légende : *voir* tableau II.

La bis-addition est possible, même si le carbure acétylénique est ramifié en α ou β. Elle est facilitée par la métallation préalable du carbure; ceci est en accord avec le processus que nous avions proposé ([1]), processus qui a été repris depuis par d'autres auteurs ([2]), et qui montre pourquoi un carbure non métallable ne réagit pas, ainsi que nous l'avions remarqué ([1]).

La réaction du bromure de crotylzinc avec un carbure acétylénique est susceptible de conduire à plusieurs composés, la mono ou la bis-addition pouvant être accompagnée d'une transposition allylique. Nous avions déjà signalé ([1]) que cette dernière était totale lorsqu'on opposait le bromure de crotylzinc au phénylacétylène dans des conditions modérées.

TABLEAU II

$$R{-}C\equiv C{-}MgBr + CH_2{=}C(R'){-}CH_2ZnBr \rightarrow \mathbf{1} + \mathbf{2}$$

R	R'	Conditions	Rdt %	**1** %	**2** %
C_6H_5	H	*a*	87	25	75
C_6H_5	H	*c*	79	5	95
C_6H_5	H	*d*	79	5	95
C_6H_5	CH_3	*c*	50	92	8
C_6H_5	CH_3	*d*	67	73	27
CH_3	H	*d*	45	(*)	100
n C_8H_{17}	H	*d*	81	3	97
$C_2H_5{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}$	H	*d*	78	9	91
$C_3H_7{-}CH(CH_3){-}$	H	*d*	41	7	93

(*) Le produit, s'il se forme, est entraîné par le THF. *a* : 30 mn à 35°; *b* : 1 h 30 mn à 35°; *c* : 3 h à 35°; *d* : 3 h à 66°. Organozincique/hydrocarbure = 2,5. Les rendements sont calculés par rapport à l'hydrocarbure.

$C_2H_5{-}CH{=}CH{-}CH_2ZnBr$ se comporte d'une façon identique, avec formation exclusive de

$$CH_2{=}C(C_6H_5){-}CH(C_2H_5){-}CH{=}CH_2 \quad \mathbf{3}.$$

Par contre, la bis-addition est également observée à partir de ces deux organozinciques s'ils sont opposés au magnésien du phénylacétylène pendant 3 h à l'ébullition du solvant. On recueille (Rdt ~ 60 %) un mélange de produits du type **3** (mono-addition, transposition totale) et

$$C_6H_5{-}C(CH_3)(CH_2{-}CH{=}CH{-}R)_2 \quad \mathbf{4},$$

avec R = CH_3 ou C_2H_5 (bis-addition, rétention totale); **3**/**4** ~ 3/2.

ADDITIONS SUR L'ALCOOL PROPARGYLIQUE. — Les bromures d'allyl-, méthallyl-, ou crotyl-zinc, opposés à l'alcool propargylique pendant 1 h à 40° au sein du THF, conduisent respectivement à

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C(CH_2OH){=}CH_2 \quad \mathbf{5} \quad (\text{Rdt } 77\ \%),$$

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2{-}C(CH_2OH){=}CH_2 \quad \mathbf{6} \quad (\text{Rdt } 62\ \%)$$

et

$$CH_2{=}CH{-}CH(CH_3){-}C(CH_2OH){=}CH_2 \quad \mathbf{7} \quad (\text{Rdt } 46\ \%).$$

5 est accompagné d'une petite quantité de

$$CH_2OH{-}C(CH_3)(CH_2{-}CH{=}CH_2)_2 \quad \mathbf{8}.$$

L'alcool **7** résulte d'une transposition allylique totale.

Si le magnésien de l'alcool propargylique est utilisé, la quantité de **8** augmente, en accord avec l'étude des tableaux I et II, mais **6** et **7** ne sont pas accompagnés de leur analogue résultant d'une bis-addition. En revanche, à côté de **7**, on isole alors une petite quantité de

$$CH_3-CH=CH-CH_2-C(CH_2OH)=CH_2 \quad \mathbf{9}.$$

Les alcools **7** et **9** peuvent résulter d'un équilibre déjà signalé dans le cas des carbures [2].

Des réactions analogues sont observées sur les éther-oxydes propargyliques.

Addition sur le diéthoxy-1.1 propyne. — Le bromure d'allylzinc s'additionne sur le diéthoxy-1.1 propyne, ou sur son magnésien; il y a élimination d'une ou de deux moles de EtOZnBr et formation, après hydrolyse, des dérivés cyclopropaniques

$$C_2H_5O-\underset{\diagdown\ \diagup\atop CH_2}{CH-C}(CH_2-CH=CH_2)_2 \quad \mathbf{10} \qquad \text{(Rdt 15 \%)}$$

et

$$CH_2=CH-CH_2-\underset{\diagdown\ \diagup\atop CH_2}{CH-C}(CH_2-CH=CH_2)_2 \quad \mathbf{11} \qquad \text{(Rdt 37 \%)}.$$

Le mécanisme de ces réactions sera développé dans une publication ultérieure.

Addition sur les magnésiens vinyliques. — Nous avions signalé [1] que l'addition du bromure d'allylzinc sur $CH_2=C(MgBr)-CH_3$ conduisait à

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-C(MgBr)(ZnBr)-CH_3.$$

Ce dernier, porté 1 h à l'ébullition du THF, subit une réaction de couplage; il se forme du zinc, du bromure de magnésium et le triène

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_2-CH_2-CH=CH_2 \quad \mathbf{12}\ \textit{cis}+\textit{trans}$$
(Rdt 51 %).

Nous avons ainsi préparé plusieurs carbures du type

$$R-CH=C(R')-CH(R'')-CH_2-CH=CH-CH_2-CH(R'')-C(R')=CH-R$$

en opposant le bromure de vinylmagnésium au bromure d'allylzinc (**13**, R = R' = R'' = H; Rdt 50 %), au bromure de méthallylzinc (**14**, R = R'' = H, R' = CH_3; Rdt 57 %), de crotylzinc (**15**, R = R' = H, R'' = CH_3; Rdt 56 %) et cinnamylzinc (**16**, R' = R'' = H, R = C_6H_5; Rdt 30 %).

La structure de tous les produits a été vérifiée par analyse carbone-hydrogène, mesure de masse molaire et spectrographie infrarouge et de RMN. De plus, les composés **12** à **16** ont fait l'objet de spectres de masse et de RMN ^{13}C.

(*) Séance du 4 février 1974.

(1) M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1669.

(2) F. Bernadou, B. Mauze et L. Miginiac, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1645.

Laboratoire de Synthèse organométallique,
9, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Stabilité d'une lame mince d'huile en phase aqueuse, en relation avec la stabilité d'une émulsion « eau dans huile ».* Note (*) de MM. **Jean-François Coste** et **Jean Guastalla**, présentée par M. Georges Champetier.

Une lame d'huile étirée dans une phase aqueuse, à l'aide d'un dispositif tensiométrique à étrier, constitue un modèle simplifié du film interfacial dans l'émulsion de type eau dans huile. La durée de vie de ladite lame a été choisie comme grandeur statistiquement représentative de sa stabilité. On a examiné l'influence de la nature des émulsifiants naturels extraits du pétrole ajoutés à la phase huile modèle, celles du pH de la phase aqueuse et de la présence d'un agent tensio-actif dans cette phase.

Dans certaines conditions de production, le pétrole brut peut être intimement mêlé à une phase aqueuse qui peut être l'« eau de gisement » ou une solution aqueuse permettant de faciliter l'extraction. Il peut en résulter la formation d'émulsions diversement stables, le plus souvent de type eau dans huile, qu'il faut s'attacher à rompre car elles sont la cause de graves nuisances. Or, la stabilité d'une émulsion est directement liée à la « résistance mécanique » du film interfacial séparant deux gouttelettes de phase dispersée et comprenant une lame de phase continue (huile dans le cas présent) délimitée par deux couches interfaciales d'adsorption.

Lorsque l'agitation brownienne provoque un choc entre deux gouttelettes, phénomène initial du processus de coalescence, la stabilité de l'émulsion dépend entre autre de la résistance à l'écrasement du film séparant les deux gouttelettes. Cette résistance est liée essentiellement à la résultante des forces compétitives d'attraction du type Van der Waals concernant les deux couches d'adsorption qui « tapissent » le film, et de répulsion électrostatique, concernant les doubles couches diffuses.

Nous proposons une technique permettant d'évaluer la résistance à l'écrasement du film d'huile à partir de la mesure du temps de vie d'une lame d'huile étirée à l'aide d'un étrier à l'intérieur de la phase aqueuse.

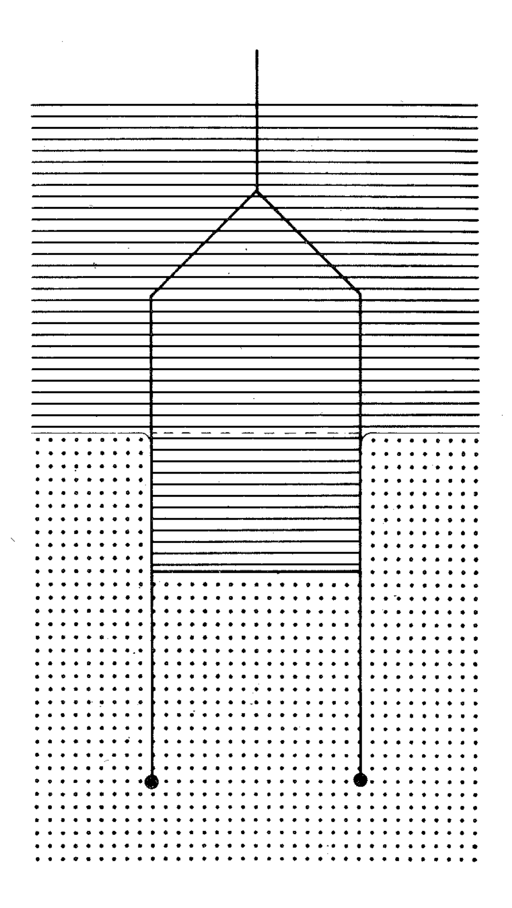
On relève dans la littérature un certain nombre de travaux, destinés à étudier la coalescence de deux gouttes d'eau rapprochées l'une de l'autre dans la phase huile ([1]) ou d'une goutte d'eau avec une phase aqueuse limitée par une interface plane eau-huile [([2]), ([3]), ([4])]. Ces techniques s'appliquent à des phases fluides transparentes. Ce type d'expérience est extrêmement difficile à réaliser lorsque la phase huile est constituée par un pétrole brut ou une phase similaire en raison de son opacité.

La technique expérimentale proposée, valable quelle que soit l'opacité de la phase huile, consiste à tirer, à l'aide d'un étrier (*fig.*), une lame de phase huile à l'intérieur de la phase aqueuse, comme on tirerait une lame de savon. L'étrier en platine doit être rendu mouillable préférentiellement par la phase huile. L'appareil utilisé est le tensiomètre J. Guastalla, équipé d'un dispositif mécanique de précision permettant d'effectuer des translations verticales très lentes de la balance de torsion à laquelle est suspendu l'étrier.

La lame d'huile est tirée vers le bas, jusqu'à ce que la valeur de tension interfaciale atteigne le début du palier de la courbe de traction correspondant à un état énergétique stable.

Par la suite, la lame s'amincit par essorage et se rompt d'autant plus vite que les effets répulsifs d'une face sur l'autre sont plus faibles. L'étude de ces effets répulsifs s'insère dans le cadre de la thermodynamique des couches adsorbées.

La durée de vie de la lame ainsi obtenue peut être considérée comme une donnée statistique inverse de la probabilité de rupture du film interfacial : ce serait donc une grandeur représentative de la résistance à l'écrasement.



Certaines substances contenues dans les pétroles bruts sont susceptibles de stabiliser les émulsions d'eau dans l'huile; elles ont été séparées en fractions enrichies, à l'aide d'une technique décrite précédemment ([5]). Le but recherché est une meilleure connaissance de la contribution de ces différentes substances à la « résistance » du film interfacial. Pour ce faire on dissout ces dernières dans un solvant mixte organique (nujol contenant 10 % de benzène), afin de reconstituer une phase huile modèle, à partir de laquelle des mesures comparables peuvent être envisagées. La phase aqueuse est de l'eau tridistillée (pH 5,5), à laquelle on peut ajouter des substances acido-basiques, afin de modifier son pH, ou des agents tensio-actifs.

Les ordres de grandeurs des temps de vie des lames sont portées sur le tableau.

TABLEAU

Acides naphténiques 0,09 % *dans l'huile*			*Amines* 0,09 % *dans l'huile*		
Eau distillée		$t \simeq$ 3 h	Eau distillée		$t \simeq$ 30 mn
NaOH, 10^{-4} M (pH 10)		9 h 30 mn	HCl, 10^{-4} M (pH 4)		3 h
Triton X 100	10.10^{-6} g/cm³	1 h 30 mn	Triton X 100	10.10^{-6} g/cm³	16 mn
	25.10^{-6}	3 h		25.10^{-6}	18 mn
	50.10^{-6}	12 h		50.10^{-6}	40 mn

Asphaltènes 0,1 % *dans l'huile*

Eau distillée	$t > 2$ mois

Ces résultats permettent de déduire que la durée de vie de la lame d'huile dépend de plusieurs facteurs :

a. Nature du stabilisant naturel. — Dans les mêmes conditions expérimentales de température, de pH de la phase aqueuse et de teneur de la phase huile, la durée de vie est considérablement influencée par la nature du stabilisant; on peut ainsi, à l'aide des exemples présentés, établir un classement de l'aptitude des différents stabilisants à rendre le film résistant : les asphaltènes, avec une durée de vie de lame supérieure à 2 mois, viennent de très loin en tête devant les acides naphténiques ($t \simeq 3$ h) et les amines ($t \simeq 30$ mn), aux concentrations considérées et voisines de 0,1 % en poids dans la phase huile.

b. Ionisation des groupements polaires des molécules des stabilisants naturels. — L'ionisation de ces groupements accroît fortement le temps de vie de la lame; ainsi pour les acides naphténiques, à pH 5,5, ce temps voisin de 3 h devient égal à 9 h 30 mn, à pH 10; le temps de vie de la lame stabilisée par les amines passe de 30 mn à pH 5,5 à 3 h à pH 4.

L'ionisation des groupements polaires remplace les dipoles (acides ou amines) par des couples d'ions statistiques constitués par un ion provenant de la molécule de stabilisant et un contre-ion. Les contre-ions, solubles dans la phase aqueuse, se situent à des distances moyennes de l'ion à longue chaîne supérieure à celles qui séparent les deux sites des dipoles initiaux. Les effets répulsifs de nature électrostatique des deux faces de la lame d'huile se trouvent dès lors accrus.

c. Présence de tensio-actifs. — On a utilisé un tensio-actif non ionique soluble dans l'eau, le « Triton X 100 » ou iso-octylphénol polyéthoxylé contenant 10 groupements éthoxyle afin d'éviter une association de type ionique avec le stabilisant naturel.

Aux faibles teneurs en tensio-actif (10.10^{-6}), la durée de vie est inférieure à celle de la lame étirée en l'absence d'additif. Il semble que cela soit dû à une compétition entre l'agent tensio-actif et le stabilisant naturel, dans le phénomène d'adsorption : le tensio-actif, ayant plus d'affinité pour l'interface que la substance naturelle, inhiberait partiellement l'adsorption de cette dernière; cependant ses propriétés stabilisantes de l'émulsion de type eau dans huile sont médiocres à faible densité superficielle. Il en résulte une diminution de la stabilité de la lame.

Aux concentrations plus élevées (50.10^{-6}) dans la phase aqueuse, l'adsorption du tensio-actif devient le phénomène prépondérant; l'interface se trouve stabilisée par une

couche d'adsorption très dense en tensio-actif. La durée de vie de la lame se trouve accrue.

Ainsi, la technique d'étirement d'une lame d'huile dans la phase aqueuse permet de reconstituer un modèle simplifié du film interfacial séparant deux gouttelettes de phase dispersée dans une émulsion du type eau dans huile. La connaissance du temps de vie de cette lame rend compte de la résistance du dit film à la rupture; elle permet d'étudier la contribution respective des différents émulsifiants naturels et l'influence de divers facteurs chimiques tels que le pH ou la présence d'agents tensio-actifs sur la stabilité des films interfaciaux dans les émulsions d'eau dans le pétrole.

(*) Séance du 11 février 1974.

(1) M. Linton et K. L. Sutherland, *J. Colloïd. Sci.*, 11, 1956, p. 391-397.
(2) G. V. Jeffreys et J. L. Hawksley, *A. I. Chem. Eng. J.*, 11, 1965, p. 418-424.
(3) J. C. Lee et T. D. Hodgson, *Chem. Eng. Sci.*, 23, 1968, p. 1375-1397.
(4) K. A. Burill et D. R. Woods, *J. Colloïd Sci.*, 30, 1969, p. 511-524.
(5) J. F. Coste, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 615.

Groupe de Recherche n° 28 du C. N. R. S.,
Physicochimie des Interfaces,
B. P. n° 5051,
34033 *Montpellier-Cedex;*
E. L. F.-R. E., D. R. T. E. N.,
Boussens,
31360 *Saint-Martory;*
Laboratoire de Biologie physicochimique,
Université des Sciences et Techniques
du Languedoc,
34060 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude cinétique de la transformation de la goethite en hématite*. Note (*) de MM. **Gérard Mougin, Jean-Pierre Larpin** et Mme **Aline Sorel-Thrierr**, présentée par M. Louis Néel.

La déshydratation de la goethite α-FeOOH en hématite α-Fe_2O_3 s'effectue à vitesse constamment décélérée en régime pur jusqu'à un taux de conversion $\alpha = 0{,}50$. Il semble ensuite que ce soit l'élimination de l'eau formée qui diminue la vitesse de réaction allant même jusqu'à bloquer totalement celle-ci.

Le caractère topotactique de la déshydratation de la goethite en hématite a été montré par plusieurs auteurs, notamment par Francombe et Rooskby (1) et par Lima de Faria et coll. [(2) à (5)], le trait principal de cette réaction étant que l'arrangement hexagonal compact des atomes d'oxygène se conserve lors de la transformation.

Dans notre étude nous avons essayé de déterminer à quelles lois cinétiques obéit cette déshydratation :

$$2\,\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3 + H_2O_g.$$

Les échantillons de goethite sont préparés à partir du sulfate ferreux et se présentent sous forme d'une poudre jaune dont les grains sont assimilables à des cylindres d'environ 0,10 μ de diamètre et dont la longueur est comprise entre 0,6 et 1 μ.

La surface spécifique de la poudre mesurée par adsorption de krypton suivant la méthode B. E. T. est de 18 m^2/g. Elle se conserve après réaction.

Des observations au microscope électronique à balayage ont montré que la taille et l'aspect de surface des grains ne variaient pas au cours de la transformation. Ces deux observations sont en accord avec la nature topotactique de la réaction.

L'étude cinétique a été réalisée à l'aide d'une balance à hélice de quartz, type Mac Bain, sous pression de vapeur d'eau contrôlée.

Les échantillons initiaux et finaux ont été analysés aux rayons X et des diagrammes de diffraction électronique ont été effectués avant et après réaction.

La figure 1 donne la courbe expérimentale $P_{H_2O} = f(T)$ délimitant les deux domaines d'existence de l'oxyhydroxyde α-FeOOH et de l'oxyde α-Fe_2O_3. Les points de cette courbe ne semblent pas correspondre à des états d'équilibre car après déshydratation en demeurant sous pression de vapeur d'eau constante et en faisant décroître la température, nous n'avons jamais observé la réhydratation.

Une série de thermogrammes a été effectuée sous pression constante et égale à 0,28 Torr dans un domaine de température situé entre 220 et 240°C. Le réseau de courbes $\alpha = f(t)$ (*fig.* 2) exprimant le taux de conversion en fonction du temps à pression constante pour différentes températures suggère la création d'un front de réaction progressant à vitesse constante, la vitesse de déshydratation étant maximale dès les premiers instants de la transformation. Ceci est en accord avec le fait que la couche d'hématite formée est non couvrante par rapport à la goethite initiale (le coefficient de Pilling et Bedworth est $\Delta = 0{,}7$).

Les transformées de ces courbes $\alpha = f(t)$ correspondant à une expression de la forme

(1) $$(1-\alpha)^{1/2} = K\,t$$

sont linéaires jusqu'à $\alpha = 0{,}50$, ce qui indique bien que la progression du front réactionnel est constante jusqu'à ce taux de conversion.

D'autre part l'expression (1) correspond bien à la symétrie cylindrique observée pour nos échantillons.

Par ailleurs, on constate que la famille de courbes $\alpha = f(t)$ obéit à une relation d'affinité suivant l'axe des temps jusqu'à $\alpha = 0{,}50$.

Nous avons déterminé l'énergie d'activation de la réaction qui est donc constante jusqu'à $\alpha = 0{,}50$ et égale à 21 kcal.mole^{-1}. Cette valeur est en bon accord avec celle donnée

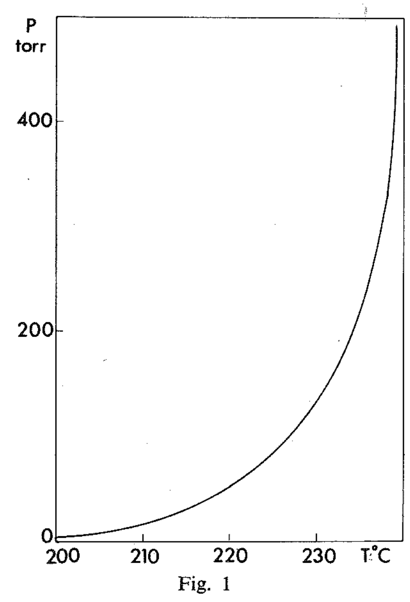


Fig. 1

par Lima de Faria [3] qui trouve E = 20 kcal.mole^{-1}. Cet auteur pense que cette énergie d'activation est liée essentiellement à la migration des protons dans le réseau de la goethite. Il s'appuie sur le travail de Feitknecht [6] qui a montré que l'énergie d'activation de diffusion des protons dans ce réseau est de 16,5 kcal.mole^{-1}.

Nos observations nous montrent que la réaction ne se déroule en régime pur que pour un taux de conversion inférieur à 0,50. Ensuite différents processus participent au mécanisme global.

On peut donc penser qu'au début de la transformation, la migration des protons joue un rôle important. L'élimination du gaz formé n'interviendrait pas encore à ce stade. C'est celle-ci qui serait la cause du ralentissement enregistré à la fin de la réaction.

La difficulté du départ de l'eau peut avoir plusieurs origines :

1° la diffusion entre les grains s'effectue de plus en plus difficilement au fur et à mesure de l'avancement de la transformation, ceci en raison de l'apport très rapide des molécules d'eau formées;

2° la concentration en molécules d'eau augmente la pression au niveau des grains ce qui par un effet thermodynamique sur l'enthalpie libre de réaction la rapprocherait de l'équilibre et par conséquent la ralentirait.

Un argument en faveur de ces deux hypothèses est l'observation que nous avons faite du blocage de la réaction dès que l'on opère à des pressions plus élevées. On fait redémarrer la réaction en faisant un vide poussé dans l'enceinte puis en remettant sous pression de vapeur d'eau.

Contre la première hypothèse il faut retenir le fait que la masse de produit n'intervient pas sur la cinétique de réaction.

D'autre part, il est difficile d'imaginer que dans ce cas le blocage n'apparaisse qu'après 50 % de réaction et ceci d'une façon reproductible.

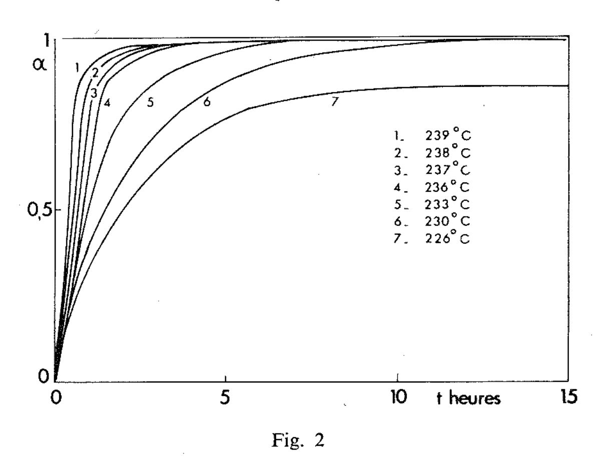


Fig. 2

Par contre, ces deux arguments appuient notre deuxième hypothèse.

Toutefois nous ne pouvons encore trancher et nous poursuivons actuellement notre étude.

(*) Séance du 4 février 1974.

(1) M. H. Francombe et H. P. Rooskby, *Clays Miner. Bull.*, 4, n° 21, 1959, p. 1.

(2) J. Lima de Faria et P. Gay, *Min. Mag.*, 33, 1962, p. 37.

(3) J. Lima de Faria, *Z. Kristall.*, 119, 1963, p. 176.

(4) J. Lima de Faria et A. Lopes Vieira, *Min. Mag.*, 33, 1964, p. 1024.

(5) J. Lima de Faria, *Acta Crystall.*, 23, 1967, p. 733.

(6) W. Feitknecht, A. Wittenbach et W. Buser, *4th Symp. on the reactivity of solids*, Elsevier, 1961, p. 234.

Faculté des Sciences Mirande,
Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides,
associé au C. N. R. S.,
6, *boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique de la réduction du chromite de fer stœchiométrique à haute température.* Note (*) de MM. **Bernard Gillot** et **Pierre Barret**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les courbes cinétiques obtenues dans la réduction du chromite de fer à haute température (700-900°C) sont liées à la porosité des couches de fer et d'oxyde de chrome III formées au cours de la réaction. Dans ce domaine de température l'effet de la pression d'hydrogène se traduit par une loi du type $v = k\, P_{H_2}^{0,2}$.

INTRODUCTION. — Nous avons vu dans un travail antérieur [1] que les mécanismes d'oxydation et de réduction ménagée du chromite de fer stœchiométrique étaient parfaitement réversibles et pouvaient s'interpréter par la formation ou la disparition de l'entité $1/4 \langle\ \rangle^{2-}_{2+} + 1/2 \langle\ \rangle^{3-}_{3+}$, $2 \langle Fe^{3+} \rangle^{+}_{2+}$, la réaction étant alors limitée par la diffusion. Les résultats obtenus présentent ainsi beaucoup d'analogie avec l'oxydation de la magnétite [2].

1. Analogie dans le mécanisme d'oxydation en composé γ de même structure spinelle (simplement avec une sursaturation de lacunes dans $\gamma\, Fe_2O_3$.

2. Analogie aussi dans le mécanisme de réduction du composé γ en composé initial [3] sans changement de structure.

Il est cependant prévisible qu'une telle analogie a peu de chance de se retrouver si on poursuit la réduction plus loin, c'est-à-dire si on fait les deux réactions :

$$FeCr_2O_4 + H_2 \rightarrow Fe_\alpha + \alpha\, Cr_2O_3 + H_2O, \quad (1)$$

$$FeFe_2O_4 + 4\,H_2 \rightarrow 3\,Fe_\alpha + 4\,H_2O, \quad (2)$$

car les deux états finals ne sont pas comparables (dans notre cas on a formation de deux phases solides).

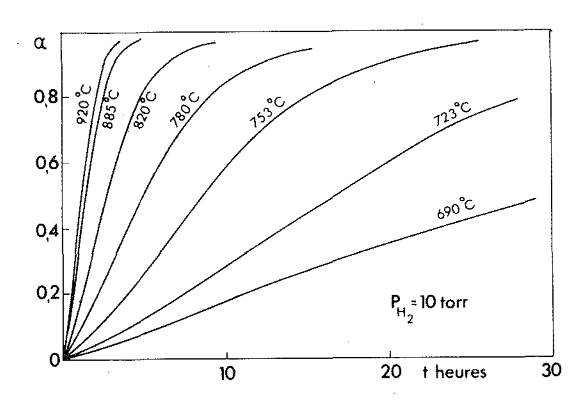
U. Colombo et coll. [3] ont obtenu pour la magnétite des courbes de réduction d'allure linéaire liées à la porosité des couches de fer formées pendant la réaction et représentées par la loi $1-(1-R)^{1/3} = K_2/3\,(t-t_0)$, où R représente le taux de réduction, K_2 la constante de vitesse et t_0 le temps correspondant au départ de la réaction. La constante K_2 dépend linéairement de la concentration du gaz réducteur (H_2 ou CO) et l'énergie d'activation est de 26 ± 1 kcal/mole pour des températures comprises entre 250 et 310°C.

ÉTUDE CINÉTIQUE. — A. *Résultats.* — Les échantillons de chromite de fer (diamètre moyen des grains : 800 Å) sont disposés de façon uniforme en couche mince (épaisseur 1 μ) sur le plateau de quartz de la microbalance. La vapeur d'eau issue du solide lors de la réaction est condensée dans un piège à azote liquide placé à proximité du tube laboratoire; dans ces conditions le calcul a montré que la pression de vapeur d'eau dans toute l'enceinte peut être considérée comme négligeable.

L'étude radiocristallographique d'échantillons partiellement réduits met en évidence dès le premier quart de la réaction le spectre du fer α cubique ($a_0 = 2{,}866$; $d = 7{,}876$) en même temps que la phase Cr_2O_3 de structure hexagonale ($a_0 = 4{,}954$, $c_0 = 13{,}584$, $d = 5{,}23$); la diminution de l'aire spécifique totale en fonction du taux de réduction (la

surface passe de 22 à 10 m^2/g) est probablement due à un frittage du produit par suite de la température élevée. Dans cette réaction le coefficient d'expansion théorique Δ de Pilling et Bedworth est nettement inférieur à l'unité ($\Delta = 0,78$).

La réduction débute à 600°C mais le domaine de température exploré se situe entre 700 et 900°C pour une pression d'hydrogène comprise entre 0,2 et 40 Torr. Les courbes représentant le taux de réduction en fonction du temps $\alpha = f(t)$ possèdent toujours initialement une période faiblement accélérée qui ne s'étend jamais au-delà de $\alpha = 0,2$. De telles courbes, obtenues sous une pression constante, à une suite de températures différentes ou à température constante avec diverses valeurs de la pression sont super-



Courbes de réduction $\alpha = f(t)$ du chromite de fer stœchiométrique.

posables à l'une d'entre elles dans une affinité par rapport au temps (*fig.*). La variation du rapport d'affinité en fonction de la température permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation expérimentale E = 35 ± 2 kcal/mole. La variation en fonction de la pression d'hydrogène correspond à une loi de la forme $v = k\,P_{H_2}^{0,2}$.

B. *Interprétation du mécanisme.* — De très nombreux auteurs se sont intéressés à l'étude théorique de la réduction des oxydes métalliques et à la confrontation des données expérimentales avec des modèles réactionnels simples ou complexes [(4), (5)].

Pour un oxyde complexe comme le chromite de fer, lequel donne naissance après réduction à deux phases solides distinctes, on a une étape supplémentaire de démixtion; nous pouvons alors représenter les transformations partielles correspondantes au moyen des schémas suivants :

a. Adsorption de l'hydrogène :

$$\langle Fe^{2+} \rangle_{2+}^{0} \,|\, \langle Cr^{3+} \rangle_{3+}^{0} \,|_2 \,|\, \langle O^{2-} \rangle_{2-}^{0} \,|_4 + 4\,H_2$$

$$\rightleftarrows \langle Fe^{2+} \rangle_{2+}^{0} \,|\, \langle Cr^{3+} \rangle_{3+}^{0} \,|_2 \left| \langle O^{2-} \rangle_{2-}^{0} \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix} \right|_4 .$$

b. Étape de synthèse de l'eau :

$$\left|\langle Fe^{2+}\rangle^{0}_{2+}\,\middle|\,\langle Cr^{3+}\rangle^{0}_{3+}\right|_{2}\left|\langle O^{2-}\rangle^{0}_{2-}\!\!<\!\!\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right|_{4}$$

$$\rightleftarrows\ \left|\overbrace{\langle Fe^{2+}\rangle^{0}_{2+}\langle\quad\rangle^{2+}_{2-}2(e^{-})^{-}}^{HOH}\,\middle|\,\langle Cr^{3+}\rangle^{0}_{3+}\right|_{2}\left|\langle O^{2-}\rangle^{0}_{2-}\!\!<\!\!\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right|_{3}.$$

c. Étape de démixtion :

$$\left|\overbrace{\langle Fe^{2+}\rangle^{0}_{2+}\langle\quad\rangle^{2+}_{2-}2(e^{-})^{-}}^{HOH}\,\middle|\,\langle Cr^{3+}\rangle^{0}_{3+}\right|_{2}\left|\langle O^{2-}\rangle^{0}_{2-}\!\!<\!\!\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right|_{3}\ \rightleftarrows\ \overbrace{\langle Fe^{0}\rangle^{0}_{0}}^{HOH}+\overbrace{Cr_2O_3}^{3H_2}.$$

d. Étapes de désorption-adsorption de l'eau et de l'hydrogène :

D'après ce schéma, l'interaction avec les oxygènes n'est pas la même suivant qu'ils environnent un ion Cr^{3+} ou un ion Fe^{2+}. Par référence au concept d'énergie préférentielle du site octaédrique, Miller (6) ayant montré la forte affinité du chrome pour ce site, on comprend alors que le processus d'extraction de l'eau ne puisse se faire que sur les sites tétraédriques contrairement à la magnétite où l'extraction de l'eau est possible sur l'ensemble des sites. D'autre part, si on peut éliminer l'étape d'adsorption comme processus régulateur, les mesures de thermodésorption ayant révélé que l'hydrogène adsorbé était dissocié (dans ces conditions la loi de pression est de la forme $v = k\,P_{H_2}^{0,5}$), il est difficile de choisir avec certitude entre les autres processus.

Dans notre cas où les courbes d'avancement $\alpha = f(t)$ sont superposables dans la transformation $\alpha, t \to \alpha, kt$, malgré la complexité du système solide-gaz considéré, on peut affirmer la conservation pour tout α de la loi de vitesse en fonction de la pression et de la température, par contre il est difficile de préciser l'étape ou le groupe d'étapes élémentaires régulatrices. Nos observations à l'échelle microscopique ne sont pas actuellement assez poussées pour pouvoir donner une description sure de l'organisation morphologique et du raccordement entre les phases solides initiales et finales.

Formellement, en utilisant les abaques de Delmon (7), auxquels dans un cas comme le nôtre, on ne peut attacher qu'une valeur de représentation statistique indicative, nos courbes d'avancement correspondraient assez étroitement à un modèle dans lequel la germination serait quasi instantanée mais de probabilité non uniforme avec une croissance isotrope. On observe une bonne correspondance de nos résultats expérimentaux avec les abaques obtenus par le calcul; en particulier l'influence de la température sur la constante de vitesse K_i relative au processus de croissance fournit une valeur de l'énergie d'activation de 37 ± 2 kcal/mole, voisine de celle calculée à partir des courbes expérimentales. Enfin, on peut remarquer que la période faiblement accélérée est en accord avec un nombre élevé de germes potentiels (environ 1 400).

Cette étude sera étendue à des composés de structure analogue comme les ferrichromites et les ferrialuminates, composés sur lesquels nous avons déjà entrepris l'oxydation et la réduction ménagée.

(*) Séance du 11 février 1974.

(1) B. Gillot, D. Delafosse et P. Barret, *Mat. Res. Bull.*, 8, n° 12, 1973.
(2) M. Schneider et C. E. Beaulieu, *Mém. scient. Rev. Métall.*, n° 12, 1968.
(3) U. Colombo, F. Gazzarrini et G. Lanzavecchia, *Mat. Sci. Eng.*, 2, 1967, p. 125.
(4) G. Valensi, In *Oxydation des Métaux*, par J. Benard, Gauthier-Villars, I, chap. X, 1962.
(5) P. Barret et D. Delafosse, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 82.
(6) A. Miller, *J. Appl. Phys.*, 30, n° 4, 1969, p. 25.
(7) B. Delmon, Extrait de la *Revue de l'Institut Français du Pétrole* et *Annales des Combustibles Liquides*, 18, n°s 3, 4, 5, 1963.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
Mirande,
21000 *Dijon.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude du comportement électrochimique des cuproaluminiums en milieu chloruré contenant de faibles additions d'ammoniaque.* Note (*) de M. **Jean-Claude Aeschbacher** et Mme **Lucile Pagetti-Aimoné**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les cuproalunimiums se comportent différemment dans l'eau de mer selon qu'elle contient ou non de l'ammoniaque.

Nous avons mis en évidence sur les courbes potentiel-temps de ces alliages des séries d'oscillations dont l'amplitude et les périodes varient avec le pourcentage d'aluminium contenu dans l'échantillon et la concentration en ammoniaque de la solution (1). Une interprétation du phénomène est proposée.

Les alliages sont préparés en laboratoire à partir de cuivre OFHC et d'aluminium Super-Suisse. On découpe des échantillons de 1 cm^2 de section. Ceux-ci sont recuits à 850°C pendant 1 h et refroidis à raison de 15°C/h (leur structure est donc définie et stable). Avant chaque manipulation les échantillons sont polis sous eau jusqu'au papier 600, lavés et séchés.

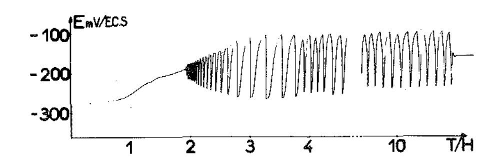


Fig. 1. — Courbe potentiel-temps effectuée sur un échantillon à 8,5 % d'aluminium immergé dans une solution aqueuse de chlorure de sodium à 3 % contenant 2 cm^3/l d'ammoniaque 1 N.

Le milieu corrosif est une solution aqueuse à 3 % de chlorure de sodium contenant de 0,2 à 10 cm^3/l d'ammoniaque 1 N, ce qui correspond à des pH compris entre 6 et 10.

ÉTUDE DU PHÉNOMÈNE D'OSCILLATIONS. — *a. Courbes potentiel-temps.* — Les mesures électrochimiques sont effectuées dans les cellules à trois électrodes. Le potentiel est repéré par rapport à une électrode au calomel saturé et enregistré pendant 15 h environ. La solution est stagnante.

On observe deux types de courbes représentées sur les figures 1 et 2.

Le premier type de courbe (*fig.* 1) est caractérisé par le fait que la valeur du potentiel qui précède l'établissement des oscillations est comprise entre les valeurs maximale et minimale prises par le potentiel durant les oscillations. Celles-ci s'amorcent par de légères ondulations qui s'amplifient pour donner lieu à une série d'oscillations d'amplitude égale.

Le début et la fin des oscillations sont semblables. Le potentiel se stabilise alors à une valeur pratiquement égale à celle qui précède les oscillations. Les périodes sont régulières, environ 10 mn, l'amplitude varie avec l'alliage considéré, elle augmente avec le pourcentage d'aluminium de l'alliage (40 mV pour l'échantillon à 3 % et 180 mV pour l'alliage à 8,5 % d'aluminium).

Ce type de courbe se rencontre lorsqu'il y a peu d'ammoniaque en solution.

Le deuxième type de courbe donne lieu à des oscillations en « créneaux », leurs amplitudes varient de 200 mV (alliage à 8,5 % d'aluminium) à 120 mV (alliage à 3 %), les périodes sont plus longues que dans le cas précédent (entre 30 mn et 3 h).

Ces oscillations en créneaux sont favorisées par la présence d'une quantité importante d'ammoniaque dans la solution. Le tableau réunit les quantités d'ammoniaque et les concentrations en aluminium nécessaires à l'apparition d'oscillations (cases hachurées).

b. Facteurs chimiques nécessaires au phénomène. — La présence d'oxygène, d'ions chlorure, d'ammoniaque dans la solution, d'aluminium dans les alliages sont indispensables à l'établissement du phénomène d'oscillations.

1° *Oxygène :* En milieu désaéré, le phénomène d'oscillations n'apparaît pas alors qu'en milieu saturé en oxygène, le phénomène est accéléré. L'aspect de la surface de l'échantillon, en milieu désaéré, demeure inchangé.

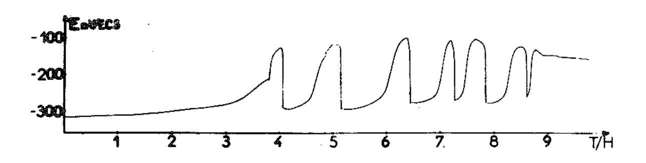


Fig. 2. — Courbe potentiel-temps effectuée sur un échantillon à 8,5 % d'aluminium immergé dans une solution aqueuse de chlorure de sodium à 3 % contenant 4 cm^3/l d'ammoniaque 1 N.

2° *Ammoniaque :* Dans une solution aqueuse à 3 % de chlorure de sodium ne contenant pas d'ammoniaque, les cuproaluminiums se corrodent sans qu'apparaissent d'oscillations sur les courbes potentiel-temps ([2]). Le tableau montre qu'il faut au minimum 1 cm^3/l d'ammoniaque 1 N pour que la courbe présente des oscillations.

3° *Ions chlorures :* Si l'on change de solution corrosive en gardant seulement la même concentration en ions Na^+ (par exemple en prenant une solution Na_2SO_4 0,1 N), il n'y a pas d'oscillations. Une étude de la variation de la concentration en ions Cl^- montre que la solution à 3 % de chlorure de sodium est la plus favorable à l'établissement des oscillations pour une même quantité d'ammoniaque ajoutée.

4° *Aluminium :* Le tableau montre les limites entre lesquelles apparaissent les oscillations pour les différentes teneurs en aluminium de l'alliage.

Si l'alliage ne contient pas d'aluminium, il n'y a pas d'oscillations, quelle que soit la quantité d'ammoniaque ajoutée. Il faut au moins 3 % d'aluminium pour que le phénomène ait lieu.

Lorsque la teneur en aluminium permet l'obtention d'une deuxième phase solide, les oscillations cessent.

On peut dire que les oscillations sur la courbe potentiel-temps sont observables pour les alliages dont la teneur en aluminium est comprise entre 3 et 8,5 % et pour des quantités d'ammoniaque comprises entre 1 et 8 cm^3/l.

Chacun de ces facteurs est nécessaire à l'établissement des oscillations. Cependant c'est la combinaison des quatre qui le favorise au maximum.

c. Aspect de l'échantillon. — L'observation de l'état de surface au début de l'immersion montre que le métal se recouvre d'une couche brune, car le potentiel s'annoblit lentement.

Dès que la première oscillation apparaît sur la courbe $E = f(t)$, la couche présente des défauts, le métal est apparent en un ou plusieurs points.

Après une série d'oscillations de la courbe potentiel-temps, la surface de l'échantillon est recouverte d'une couche bleue et elle présente une ou plusieurs piqûres.

TABLEAU

Domaine d'existence des oscillations en fonction du pourcentage en aluminium des alliages et de la concentration en ammoniaque de la solution

NH_4OH (N) cm³/l	Cu pur	1% Al	3% Al	5% Al	8,5% Al	10,5% Al
0,2						
1					////	
2			////	////	////	
4			////	////	////	
6			////	////		
8			////			
10						

L'intérieur des piqûres contient une poudre verte dont l'analyse a montré qu'il s'agissait de l'oxychlorure II de cuivre $Cu_2(OH)_3Cl$, composé déjà observé par Pourbaix dans des canalisations de cuivre transportant de l'eau de Bruxelles ([3]).

La coïncidence de la première oscillation avec l'apparition de piqûres à la surface de l'alliage fait supposer que tout se passe au niveau de la piqûre.

SCHÉMA DU PROCESSUS D'OSCILLATIONS. — L'étude des courbes intensité-potentiel tracées dans les domaines anodique et cathodique ([1]) permet de proposer un schéma du processus des oscillations (*fig.* 3).

Sur cette figure apparaissent trois points principaux :

a. le potentiel mixte E_m : c'est la valeur du potentiel pris par l'alliage lorsque celui-ci est partiellement recouvert par la couche, la piqûre étant découverte;

b. le potentiel de piqûre E_p : c'est la valeur du potentiel auquel s'effectue la rupture de la couche qui entraîne la chute du potentiel;

c. le potentiel de modification E_0 de la couche passivante. Cette valeur est déterminée par le tracé des courbes intensité-potentiel « aller-retour ». Ces courbes présentent en effet une différence d'allure qui laisse supposer la présence, dans la couche passivante, de deux corps A et B dont nous n'avons pas pu déterminer la nature.

Le corps A se forme quelle que soit la valeur du potentiel pris par l'échantillon, la couche se modifie au cours du temps et le potentiel évolue. Pour des valeurs supérieures à −225 mV/ECS (pour un alliage à 8,5 % d'aluminium), le corps B apparaît. Il y a alors compétition entre sa vitesse de formation et sa vitesse de destruction, ce qui provoque les oscillations sur la courbe potentiel-temps. Le corps B est responsable des oscillations en recouvrant périodiquement les piqûres. La passivation due à la couche A sera donc gênée par le corps B.

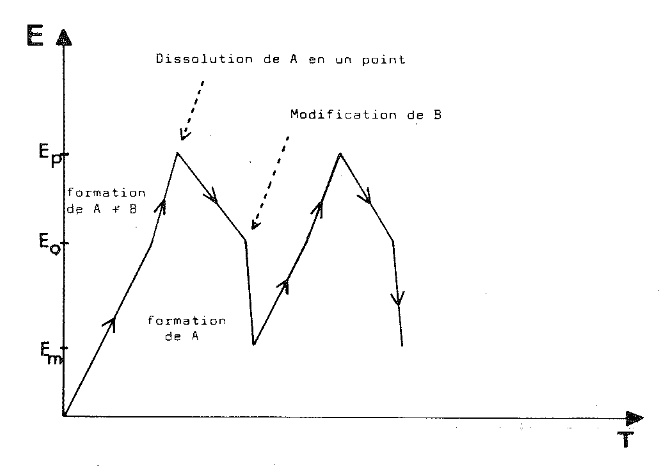


Fig. 3. — Schéma du processus d'oscillations.

La poudre verte recueillie dans la piqûre serait la résultante des corps A et B.

De nombreuses manipulations confirment ce processus; elles ont montré qu'il existait une différence de potentiel importante entre l'intérieur de la piqûre et le reste de la surface.

Cette étude a permis de mettre en évidence, en milieu chloruré additionné d'ammoniaque, l'existence d'oscillations sur la courbe potentiel-temps de certains cupro-aluminiums. Ce phénomène, connu dans le cas du fer (4), donne lieu à une forme de corrosion dangereuse, la corrosion par piqûres. Dans la pratique, tous les facteurs nécessaires à l'apparition de cette corrosion peuvent être réunis : ions chlorure, oxygène, ammoniaque et aluminium, ce qui aboutit à la détérioration rapide d'ouvrages en cupro-aluminiums, par exemple dans les eaux portuaires contenant une forte proportion d'ammoniaque.

(*) Séance du 4 février 1974.

(1) J. C. Aeschbacher, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1973.
(2) L. Pagetti-Aimoné, *Thèse*, Paris 1971.
(3) M. Pourbaix, *Comptes rendus du Cebelcor*, 1969.
(4) Ch. Aucouturier, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1967.

Laboratoire de Génie chimique,
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de l'acidité du milieu électrolytique sur les caractéristiques électrochimiques de l'anthraquinone à l'état solide.* Note (*) de MM. **Gérard Matricali, André Kergreis, Bernard Auclair** et **Michel Guillou**, présentée par M. Georges Champetier.

Les propriétés d'électrodes solides constituées d'un mélange d'anthraquinone et de noir d'acétylène ont été étudiées. L'influence de l'acidité du milieu électrolytique sur les caractéristiques électrochimiques de l'anthraquinone à l'état solide font l'objet de la présente Note, cette étude a été effectuée en régimes intentiostatique et potentiostatique.

INTRODUCTION. — Dans une Note précédente [1] nous avons déterminé, en milieu H_2SO_4 normal, les caractéristiques électrochimiques de l'anthraquinone à l'état solide. L'objet de la présente Note est l'étude en régimes potentiostatique et intentiostatique de l'influence de l'acidité du milieu électrolytique sur ses propriétés électrochimiques. La

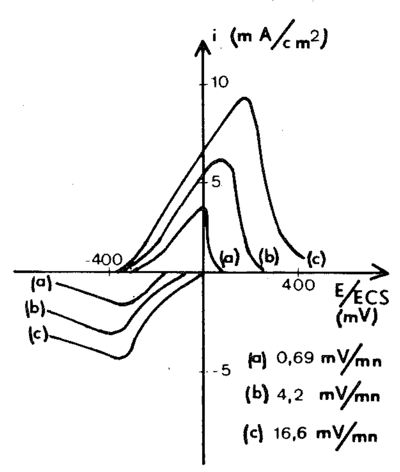


Fig. 1. — Tracé des courbes intensité-potentiel, à différentes vitesses de balayage, en milieu H_2SO_4 0,1 N.

constitution des électrodes et le type de cellule utilisé ont été précédemment décrits [1]. Les solutions électrolytiques ont été dégazées par barbottage d'azote pendant toutes les manipulations, les mesures ont été effectuées à température ambiante.

TRACÉ DES COURBES INTENSITÉ-POTENTIEL. — L'appareillage utilisé est constitué essentiellement d'un potentiostat « Tacussel » P. R. T. 20, d'un pilote « Tacussel » de type SERVOVIT, et d'un enregistreur « Sefram » XY. Les courbes des figures 1 et 2 ont été tracées, pour des milieux électrolytiques 0,1 et 2 N en acide sulfurique, à des vitesses de balayage variant de 0,69 à 16,6 mV/mn.

En milieu acide peu concentré (0,1 N) les pics observés en oxydation et en réduction sont nettement dissymétriques, en réduction les intensités maximales sont plus faibles et

les pics plus aplatis qu'en oxydation. On peut interpréter ce phénomène en considérant le système électrochimique quinonique. En effet on a une réaction couplée du type

$$Q + 2\,H^{+} + 2\,e^{-} \rightleftarrows QH_2.$$

La réduction électrochimique nécessite donc un contact triple : matière active, conducteur électronique, protons. Lorsque l'équilibre est atteint entre solution et électrode, l'acidité du milieu impose une concentration en protons au sein de l'électrode. Pour des concentra-

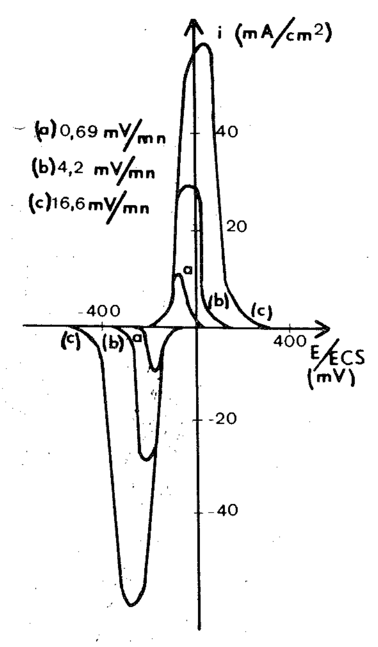


Fig. 2. — Tracé des courbes intensité-potentiel, à différentes vitesses de balayage, en milieu H_2SO_4 2 N.

tions faibles en acide et au-delà d'une certaine intensité, la vitesse d'apport des protons (seules espèces mobiles) dans la phase solide ne peut compenser leur consommation dans la réaction électrochimique, ceci se traduit en réduction par un pic plus ou moins aplati qui atteint des intensités maximales inférieures à celles observées en oxydation.

Par contre lorsque la concentration en acide est suffisamment élevée le processus limitatif est uniquement dû au contact entre phases et intervient de manière sensiblement identique en oxydation et en réduction et l'on observe une courbe symétrique.

ÉTUDE EN RÉGIME INTENTIOSTATIQUE. — Ces essais consistent à suivre les variations du potentiel pris par une électrode contenant la matière active, en fonction de la quantité d'électricité qui la traverse, pour une intensité constante imposée correspondant à une densité de courant de 0,13 mA/cm², et en fonction des concentrations des solutions électrolytiques qui varient entre 0,1 et 2 N (*fig.* 3).

On remarque sur ces courbes une légère augmentation de la capacité avec l'acidité croissante et une « hystérésis », caractérisée par l'écart de potentiel entre les paliers observés en oxydation et en réduction, qui diminue pour les milieux les plus acides.

D'autre part on constate un déplacement des paliers vers les potentiels élevés quand l'acidité du milieu croît; phénomène qui est lié, en tenant compte des chutes ohmiques au niveau de l'électrode, à la variation du potentiel d'équilibre du système électrochimique à intensité nulle. Ces variations en fonction du pH font l'objet de l'étude suivante.

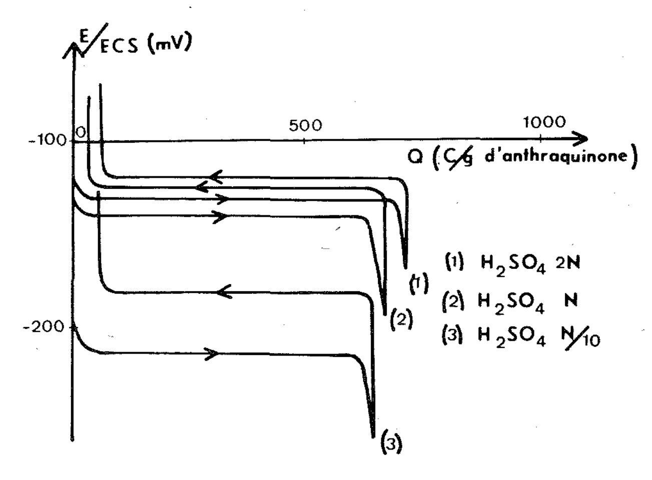


Fig. 3. — Courbes potentiel-capacité électrochimique en milieu d'acidité variable.

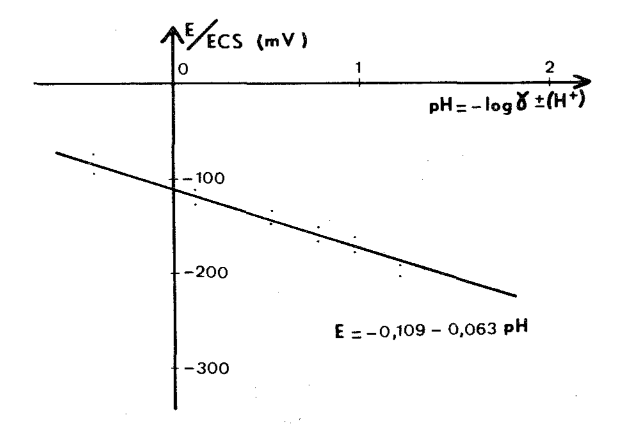


Fig. 4. — Variation du potentiel électrochimique avec le pH de la solution d'électrolyte.

INFLUENCE DE L'ACIDITÉ SUR LE POTENTIEL ÉLECTROCHIMIQUE. — L'utilisation des systèmes quinoniques en solution comme indicateurs de pH a fait l'objet de nombreuses publications. Nous nous proposons d'étudier ici les variations du potentiel électrochimique du système de l'anthraquinone à l'état solide en fonction du pH de la solution d'électrolyte où plonge l'électrode contenant cette matière active.

Les mesures ont été effectuées, avec un millivoltmètre électronique « Tacussel », après stabilisation du potentiel d'électrode à intensité nulle pour divers degrés d'avancement

de la réaction électrochimique, c'est-à-dire pour différentes valeurs du rapport forme oxydée sur forme réduite.

L'étude a été menée pour des normalités de la solution électrolytique comprises entre 0,1 et 10 N (*fig.* 4).

Les résultats obtenus montrent que l'on peut considérer que le potentiel (E) varie selon une loi du type $E = E_0 - (RT/F).pH$ si l'on définit, pour la gamme de concentration étudiée, le pH par $-\log \gamma^{\pm}.(H^+)$ [2].

Les coefficients d'activités $\gamma^{\pm}$ étant obtenus par extrapolation des données bibliographiques [3].

La pente de la droite obtenue à température ambiante est sensiblement voisine de -60 mV par unité de pH ce qui est en accord avec les résultats obtenus en solution sur les dérivés quinoniques et ce qui indique que, dans les conditions opératoires adoptées, l'équilibre thermodynamique entre les espèces en solution (H^+) et à l'état solide (anthraquinone sous forme oxydée ou réduite) est atteint.

(*) Séance du 11 février 1974.

(1) G Matricali, A. Kergreis, B. Auclair et M. Guillou, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 829.

(2) R. G. Bates, *Determination of pH*, 1963.

(3) R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolytes Solutions*, 1965.

Laboratoire d'Énergétique
et d'Électrochimie des Matériaux,
Université de Paris-Val de Marne,
avenue du Général-de-Gaulle,
94000 *Créteil*

et

Laboratoire d'Énergétique,
Institut Universitaire de Technologie,
Université de Dakar,
B. P. n° 5085,
Dakar-Fann, Sénégal.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Frottement intérieur à faible fréquence dans les solutions solides titane-oxygène.* Note (*) de MM. **Auguste Clauss**, **Fereydoun Ashrafi** et **Bernard Heulin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les spectres de frottement intérieur de solutions solides titane-oxygène ont été déterminés dans un large intervalle de concentration en oxygène. L'étude parallèle de la variation des paramètres de maille conduit les auteurs à envisager la possibilité d'un phénomène de relaxation mécanique lié à des atomes interstitiels isolés lorsque la teneur en oxygène est faible.

Plusieurs auteurs ont mis en évidence, dans le cas du titane pur ou allié, un pic de frottement intérieur dû à l'oxygène [([1]) à ([5])], à l'azote ([3]) ou au carbone ([5]). Différentes interprétations ont été proposées pour rendre compte de l'existence d'un tel pic, un saut du type Snoek paraissant *a priori* exclu dans un réseau hexagonal compact par suite de la symétrie du site interstitiel octaédrique. Dans une mise au point plus récente, Browne ([6]) ne retient que deux possibilités de relaxation mécanique, liées toutes deux à l'existence de paires de défauts : d'une part, une relaxation du type interstitiel-substitutionnel (*i-s*) qui se manifeste lorsque la concentration en oxygène est faible, dont l'intensité mesurée par la hauteur du pic est proportionnelle à la teneur en interstitiel et qui, dans le cas du titane non allié, résulterait de la présence d'impuretés substitutionnelles; d'autre part, une relaxation de type interstitiel-interstitiel (*i-i*) qui intervient lorsque la concentration en oxygène est plus élevée et dont l'intensité varie en fonction du carré de la teneur en interstitiel.

Nous donnons ci-après les résultats d'une étude systématique de l'influence de l'oxygène sur le spectre de frottement intérieur. L'intérêt de cette étude nous paraît résider dans le large intervalle de concentration en oxygène exploré (0-10 % at. O) et dans les renseignements complémentaires obtenus par des déterminations radiocristallographiques.

1. PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES SOLUTIONS SOLIDES Ti-O α. — Le titane d'origine provient d'une éponge « Kroll » refondue. L'analyse du lingotin révèle une teneur globale en impuretés métalliques (principalement fer et aluminium) de 0,05 % at.; les principales impuretés interstitielles sont l'oxygène (800.10^{-6} at.) et le carbone ($\sim 300.10^{-6}$ at.). Le lingotin est transformé par usinage, laminage à froid au laminoir à gorges et martelage à la machine à rétreindre en fils de 0,5 mm de diamètre. Après chaque étape de la transformation le fil subit un décapage dans une solution aqueuse à 5 % HF suivi d'un recuit de 2 h à 850°C sous un vide de 10^{-5} Torr.

La préparation des solutions solides s'effectue selon la séquence suivante :

— oxydation des fils sous une pression d'oxygène de 400 Torr, pendant 30 mn; la température, comprise entre 600 et 1 030°C, détermine la quantité d'oxygène fixée;

— recuit d'homogénéisation de 60 h à 1 000°C, sous un vide de 10^{-5} Torr;

— refroidissement lent dans le four.

La teneur en oxygène des échantillons est déterminée par pesée et contrôlée par analyse après extraction par fusion réductrice. Leur homogénéité est vérifiée par détermination des paramètres de maille après amincissements successifs et par le profil de la microdureté sur une section. Les éprouvettes ne révèlent aucune texture d'écrouissage; le diamètre moyen des grains varie de 0,15 à 0,20 mm.

Les variations des paramètres de maille et du rapport *c/a* en fonction de la teneur en oxygène sont représentées sur la figure 1.

2. Frottement intérieur : Résultats. — La détermination du frottement intérieur est effectuée à l'aide d'un pendule de torsion de type inverse, sous un vide de 10^{-5} Torr. Les mesures d'amortissement se font en oscillations libres, à une fréquence voisine de 1 Hz, sur des fils de 45 mm de longueur utile. L'amplitude maximale des oscillations correspond à une déformation de 5.10^{-6}; la température est repérée à $\pm$ 1°C près. Avant toute mesure l'éprouvette subit un recuit *in situ*, à 700°C, pour éliminer tout écrouissage provoqué lors de sa mise en place.

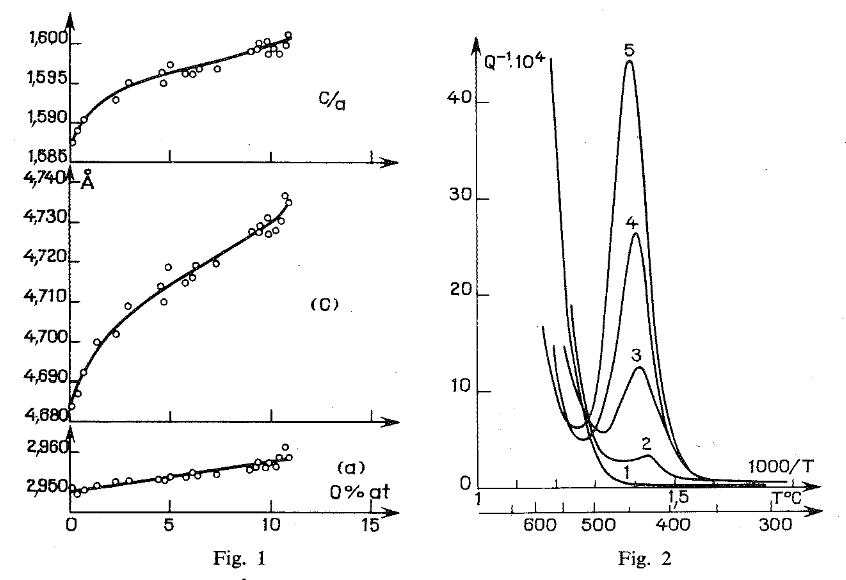


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Évolution des paramètres de maille et du rapport *c/a* en fonction de la teneur en oxygène.

Fig. 2. — Spectres de frottement intérieur.

(1) Ti pur (0,08 % at. O);
(2) Ti-0,72 % at. O, ν_{pic} = 0,923 Hz;
(3) Ti-2,96 % at. O, » = 0,906 Hz;
(4) Ti-7,28 % at. O, » = 0,986 Hz;
(5) Ti-9,13 % at. O, » = 0,923 Hz.

Les spectres de frottement intérieur de quelques alliages Ti-O sont reproduits sur la figure 2. Dans le cas du titane pur, on observe un fond continu dont la croissance rapide au-delà de 460°C correspond à l'amorce du pic dû aux joints de grains. A teneur en oxygène croissante, l'amorce de ce pic est déplacée vers les hautes températures, en accord avec les observations de Pratt et coll. ([1]). Il apparaît en outre un nouveau pic, dû à l'oxygène, et dont les principales caractéristiques en fonction de la concentration en oxygène sont les suivantes :

1° La température du maximum de ce pic croît progressivement de 425 à 450°C.

2° La variation de la hauteur du pic, Q^{-1}_{max}, déduction faite du bruit de fond, permet de distinguer trois domaines de concentration en oxygène :

— jusqu'à environ 3 % at. O, la hauteur est proportionnelle à la quantité d'oxygène mis en solution (*fig.* 3);

— entre 3 et 8 % at. O environ, la hauteur varie proportionnellement au carré de la concentration en oxygène (*fig.* 4);

— au-delà de 8 % at. O, la croissance est plus rapide. On remarquera le cas particulier de l'échantillon contenant 10,43 % at. O : la grande fragilité des éprouvettes, lorsque la teneur en oxygène devient élevée, ne nous a pas permis de préciser l'allure de la courbe pour des concentrations supérieures.

3° La chaleur d'activation associée au phénomène de relaxation a été déterminée, pour différents échantillons, à partir du déplacement de la température du pic observé à trois fréquences différentes. La valeur ainsi obtenue est de (52,7 ± 5) kcal. Par ailleurs,

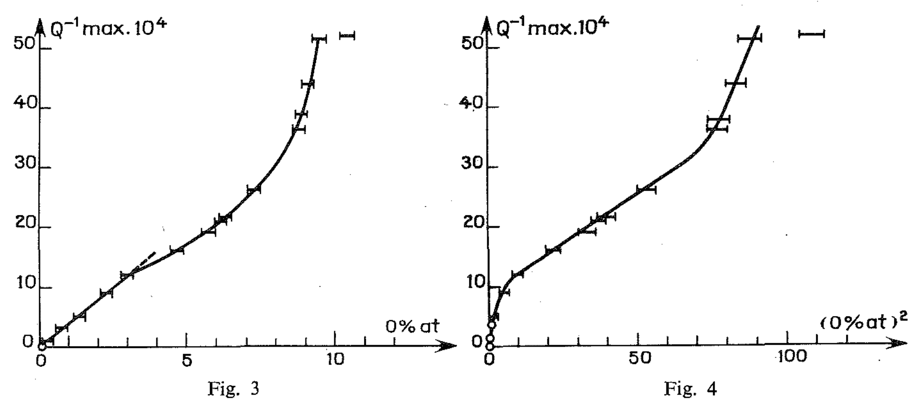


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Évolution de la hauteur du pic en fonction de la teneur en oxygène.

Fig. 4. — Évolution de la hauteur du pic en fonction du carré de la teneur en oxygène.

la largeur du pic à mi-hauteur est égale ou à peine supérieure à la largeur théorique calculée à partir de la chaleur d'activation dans l'hypothèse d'un temps de relaxation unique.

3. Interprétation. — Si la température du pic, l'ordre de grandeur de l'intensité de relaxation et l'énergie d'activation déterminés dans cette étude sont en accord avec les résultats donnés par d'autres auteurs [(1) à (6)], il nous paraît par contre difficile d'interpréter la croissance linéaire initiale de Q_{max}^{-1} sur la seule base du mécanisme *s-i* généralement admis, c'est-à-dire de sauts d'atomes d'oxygène au voisinage immédiat d'un atome de substitution. En effet, la concentration en impuretés substitutionnelles (0,05 % at.) est trop faible. En fait, la possibilité d'une relaxation due à des atomes d'oxygène isolés, en position interstitielle octaédrique, que des analyses théoriques n'excluent d'ailleurs pas [(7), (8)], mérite d'être reconsidérée.

Notre hypothèse se fonde d'une part sur la valeur du rapport *c*/*a* qui, dans le cas du titane, est inférieure à la valeur idéale d'un réseau hexagonal compact et conduit à une symétrie inférieure du site octaédrique, d'autre part sur l'anisotropie de déformation du site lors de l'insertion d'un atome d'oxygène, comme en témoignent les variations des paramètres *a* et *c* et de leur rapport, et enfin sur la non équivalence de la déformation des sites octaédriques selon la nature du cisaillement élastique considéré. Il en est ainsi par

exemple de cisaillements tels que (0001) ⟨ 01$\bar{1}$0 ⟩ et { 10$\bar{1}$0 } ⟨ 0001 ⟩ qui conduisent à une déformation différente des sites octaédriques de part et d'autre du plan basal. Dès lors, le saut d'un atome d'oxygène isolé d'un site à l'autre, qui correspond à une réorientation du défaut ellipsoïdique sous l'effet de la contrainte de cisaillement, paraît plausible.

En ce qui concerne la zone de concentration intermédiaire, un mécanisme de type *i-i* est compatible avec la variation linéaire de la hauteur du pic en fonction du carré de la concentration en oxygène. Enfin, pour des concentrations en oxygène plus élevées, un mécanisme de relaxation plus complexe doit être envisagé.

(*) Séance du 28 janvier 1974.

(1) J. N. Pratt, W. J. Bratina et B. Chalmers, *Acta Met.*, 2, 1954, p. 203.
(2) D. Gupta et S. Weinig, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 292.
(3) D. R. Miller, *Trans A. I. M. E.*, 224, 1962, p. 275.
(4) W. J. Bratina, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 332.
(5) D. R. Miller et K. M. Browne, *Intern. Conf. on Titanium*, London, 1968, Pergamon Press, Oxford and New York, 1970, p. 401.
(6) K. M. Browne, *Acta Met.*, 20, 1972, p. 507.
(7) B. S. Berry, *Acta Met.*, 10, 1962, p. 271.
(8) A. S. Nowick et W. R. Heller, *Adv. Phys.*, 14, 1965, p. 101.

École Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg,
Département Science des Matériaux,
B. P. n° 296/R 8,
67000 *Strasbourg.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur l'efficacité du fractionnement « en triangle ».* Note (*) de Mme **Anne-Marie Meffroy-Biget** et M. **Pierre Stevenoot**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous pouvons relier l'efficacité du fractionnement « en triangle » au nombre de chemins (E) que peut parcourir une macromolécule entre l'éprouvette de départ, concernant le produit non fractionné, et celle de rang k; $k = 1, 2, \ldots, (N + 1)$ où elle se trouve après N tours de fractionnement. (E) s'exprime en fonction de k et N par la relation

$$E = C_N^{(k-1)} = \frac{N!}{(k-1)!\,(N-k+1)!}$$

La méthode de fractionnement « en triangle » ([1a]) se distingue de la « précipitation fractionnée » d'une part et de la «redissolution fractionnée » d'autre part dont elle réalise en fait une combinaison logique.

Pour bien saisir le principe de cette méthode il faut comprendre que chaque tour de fractionnement est composé de deux étapes : la *précipitation* et le *regroupement.* En fait, à chaque tour, on hérite du tour précédent des deux solutions homogènes extrêmes contenant respectivement les fractions de plus grandes et plus petites masses moléculaires qui encadrent la série des solutions et coacervats en équilibre hétérogène de phase.

A la première étape on ajoute du précipitant aux fractions extrêmes et on attend l'équilibre de coacervation isotherme.

A la deuxième étape on réalise une nouvelle série d'équilibres où le surnageant d'une fraction plus lourde vient épuiser le coacervat de la fraction immédiatement plus légère.

Ce mode de regroupement de la deuxième étape réalise en somme un nouveau reclassement qui explique que cette méthode ait pû être appliquée, avec succès, au fractionnement d'une grande variété de polymères [([1b,c]), ([2a,b,c]), ([3]), ([4]), ([5])].

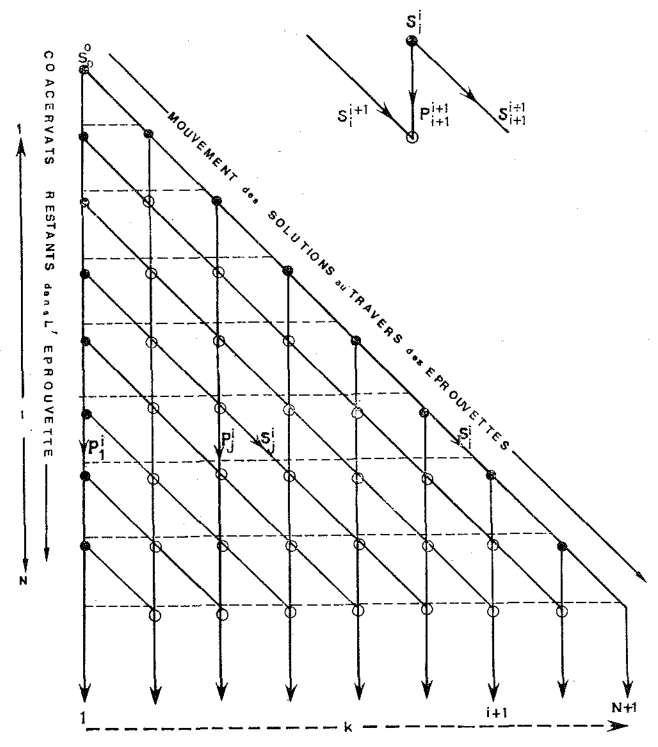
Pour introduire une théorie du classement et sa justification nous avons schématisé cette méthode par un triangle rectangle (*fig.*) :

— chaque horizontale (en pointillé) limite un tour de fractionnement (i); $i = 1, 2, \ldots, N$; à un tour fixe (i) chaque éprouvette contient en équilibre thermodynamique la solution S_j^i et le coacervat P_j^i; l'indice j; $j = 1, 2, \ldots, i$, croissant de gauche à droite, permet d'identifier chaque fraction. Dans ces conditions, au tour (i) la fraction de plus haut poids moléculaire est P_1^i et celle de plus bas poids moléculaire S_i^i;

— chaque verticale (terminée par une flèche) matérialise l'éprouvette d'emplacement k où les coacervats, une fois formés, demeurent. A un tour (i), le nombre d'éprouvettes utilisées excède de une unité le nombre de tours de fractionnement; $k = 1, 2, \ldots, (i + 1)$, [ceci est dû au fait que pour achever le tour de fractionnement (i) on est obligé, pour pouvoir regrouper les fractions, de reverser S_i^i dans une éprouvette supplémentaire];

— chaque parallèle à l'hypoténuse indique le mouvement d'une solution au travers des éprouvettes. En fait la mise en service de l'éprouvette supplémentaire de rang $k = (i + 1)$, contenant S_i^i est le nœud de l'opération car par *addition de précipitant* (ronds noirs) on y réalise un nouvel équilibre entre le coacervat P_{i+1}^{i+1} et la solution S_{i+1}^{i+1} (gros

plan, *fig.*). L'opération se poursuit en reversant cette solution dans l'éprouvette supplémentaire de rang $(k+1)$, l'éprouvette de rang k conservant naturellement la phase coacervée ainsi que toutes les phases coacervées ultérieures de forme P_{i+1}^{i+q}; $q = 1, 2, \ldots, (N-i)$. D'une manière générale l'éprouvette de rang k recevra toutes les *solutions* provenant de l'éprouvette de rang $(k-1)$ de type S_i^{i+q} et, après *équilibre de partage de phase* (ronds blancs), reversera dans l'éprouvette de rang $(k+1)$ les solutions de type S_{i+1}^{i+q}.



$i = 0, 1, \ldots, N$: nombre de tours de fractionnement;
$k = 1, \ldots, N+1$: numéro de l'éprouvette.

Nous précisons maintenant en fonction de N (nombre total de tours de fractionnement) le nombre de *précipitations* (ronds noirs) et de *regroupements* (ronds blancs).

Les précipitations ne portant que sur les deux fractions extrêmes et en tenant compte qu'au premier tour il n'y a qu'une opération, *le nombre des précipitations est* $(2N-1)$.

Le nombre de regroupements s'exprime aussi en fonction de N. Nul au premier tour, il croît à partir du second tour comme la suite 1, 3, 6, ... (ronds blancs, *fig.*); ces chiffres correspondent à ceux du coefficient binômial C_N^2 :

$$C_N^2 = \frac{N!}{2!(N-2)!} = \frac{(N-1)N}{2}.$$

Par un raisonnement par récurrence nous généralisons cette formule pour N tours. Dans ces conditions les fractions regroupées sont inférieures de deux unités au nombre (N + 1) des fractions totales, soit (N — 1). L'égalité

$$\frac{(N-2)(N-1)}{2}+(N-1)=\frac{(N-1)N}{2}$$

est alors immédiatement vérifiée. *Le nombre de regroupements est* (N — 1) (N/2). Par exemple après 10 tours de fractionnement nous avons réalisé ([1b]) 45 regroupements pour seulement 19 précipitations; ces dernières représentent moins d'un tiers du total des 66 opérations.

Si on pose comme *critère d'efficacité de classement* le nombre de possibilités offertes à une macomolécule pour aboutir à un endroit donné, nous constatons qu'en raison du regroupement les macromolécules contenues initialement dans l'éprouvette de départ S_0^0 peuvent arriver dans l'éprouvette de position k après N tours par de nombreux chemins (E) que nous allons calculer.

La figure montre qu'en fait le nombre d'états où les macromolécules se sont trouvées (phase solution ou coacervée) est en relation directe avec l'emplacement k de l'éprouvette : pour $k = 1$ les macromolécules ont un trajet imposé verticalement car elles cheminent exclusivement par les phases coacervées P_1^i ($i = 1. \ldots, N$). Pour arriver à l'emplacement $k = 2$ elles doivent faire un déplacement latéral en choisissant une phase solution S_1^i. D'une manière générale l'emplacement k conditionne un nombre de passage des macromolécules par la phase solution égale à (k — 1); puisque le nombre d'équilibres possibles est égal au nombre N de tours de fractionnement on en déduit que le nombre de passages en phase coacervées est alors égal à (N — k + 1).

Nous sommes donc ramenés, pour compter le nombre de chemins possibles (E) à un problème de combinaisons sans répétition, portant sur N opérations réparties en deux classes : les (k — 1) phases solutions et les (N — k + 1) phases coacervées, le résultat est immédiat et montre qu'aucune dissymétrie ne s'introduit par ce mode de regroupement puisque la formule est identique, qu'on raisonne sur les états solutions ou les états coacervés :

$$E = C_N^{(k-1)} = C_N^{(N-k+1)}.$$

Le nombre (E) va donc croissant des bords aux fractions de cœur en sorte que l'efficacité est maximale pour les fractions de cœur où les valeurs moyennes en poids sont les plus proches.

(*) Séance du 28 janvier 1974.

([1]) MEFFROY-BIGET : (*a*) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 458; (*b*) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1707; (*c*) *J. Chim. Phys.*, 1959, p. 35-41.

([2]) S. R. RAFIKOW : (*a*) *Determination of Molecular Weights and polydispersity of high polymers*, Akademi Nauk S. S. S. R., 1963; *Israel Program for Scientific translation*, 1964, p. 31-32; (*b*) A. KOTERA, chap. B I, p. 54-55 dans *Polymer fractionation*, édité par J. R. CANTOW, Academic Press, New York, 1967; (*c*) B. SÉBILLE, chap. 2, p. 113 dans *Chimie macromoléculaire*, II, édité par G. CHAMPETIER, Hermann, Paris, 1972.

([3]) G. W. SCHULZ et A. HORBACH, *Makromol. Chem.*, 29, 1959, p. 93.

(4) MERLE-AUBRY et Y. MERLE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1617.
(5) P. STEVENOOT, *Thèse d'Ingénieur du C. N. A. M.*, dépôt janvier 1974.
(6) A. DOBRY-DUCLAUX et F. BOYER-KAVENOKI, *J. Polymer Sci.*, 2, 1947, p. 90.
(7) R. L. SCOTT et M. MAGAT, *J. Chem. Phys.*, 13, 1945, p. 172.

Mme A.-M. M.-B. :
Laboratoire d'Études des Polymères chargés réactifs ou chiraux, E. R. A. 471,
Faculté des Sciences de Rouen;
P. S. :
Laboratoire du Professeur Unanue, Faculté des Sciences de Rouen.

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Nature de l'eau sorbée par des corps présentant un caractère polaire.* Note (*) de MM. **Kouly M'Baye** et **Jean-Pierre Pellissier**, présentée par M. Georges Champetier.

Par des mesures de permittivité en microondes et grâce à une extension de la formule de Kirkwood on détermine, connaissant la masse totale d'eau sorbée par un corps à caractère polaire, les fractions respectives « d'eau libre » et « d'eau liée ».

La sorption de l'eau, par fibres textiles naturelles [(1) à (4)] ou de synthèse (5), par du bois ou des matériaux similaires (6), par du papier [(7), (8), (9)], par de la cellulose [(10), (11)] a intéressé de nombreux chercheurs. Pour étudier ce phénomène l'emploi des microondes se révèle particulièrement intéressant car la constante diélectrique ε' du mélange eau plus corps sorbant dépend beaucoup de la quantité d'eau sorbée et de la nature des liaisons que l'eau sorbée échange avec son support (12).

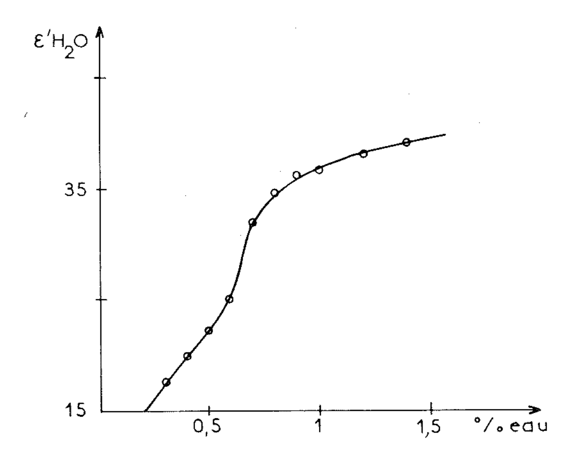


Fig. 1

Le but de ce travail consiste à présenter une méthode basée sur une extension de la théorie de Kirkwood (13) et qui permet, connaissant, d'une part la masse d'eau fixée par un échantillon formé d'un corps à caractère polaire, d'autre part, la constante diélectrique ε' aux hyperfréquences de cet échantillon, de déterminer la permittivité du constituant eau puis de scinder le constituant eau en ses deux fractions « eau libre » et « eau liée ».

L'extension de cette formule [(13), (15)] pour un mélange de deux corps [par exemple de l'eau et des fibres textiles synthétiques (16)] s'écrit :

$$\frac{(\varepsilon'-1)(2\varepsilon'+1)}{9\varepsilon'}\,\frac{M_w X_w + M_f X_f}{\rho} = P_w X_w + P_f X_f, \tag{1}$$

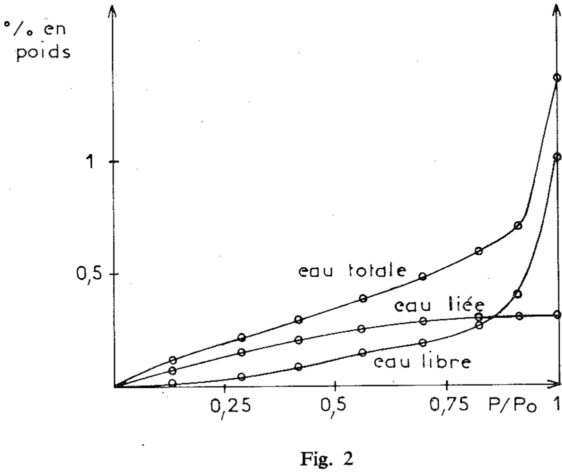




Fig. 2

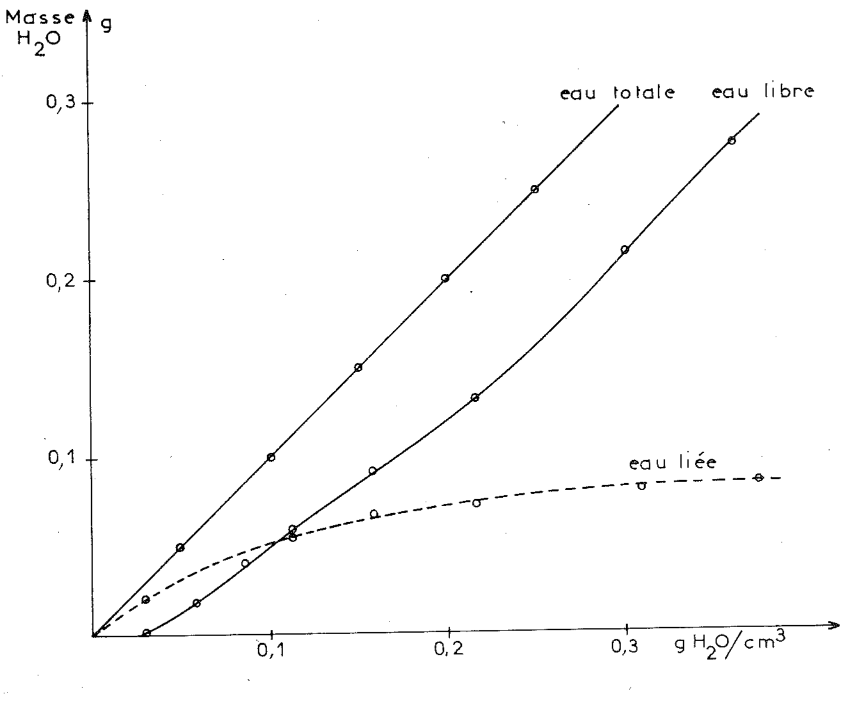


Fig. 3

où M_w, P_w et X_w désignent respectivement la masse molaire, la polarisation molaire et la fraction molaire de l'eau, M_f, P_f et X_f la même chose mais pour les fibres et ρ la densité du mélange.

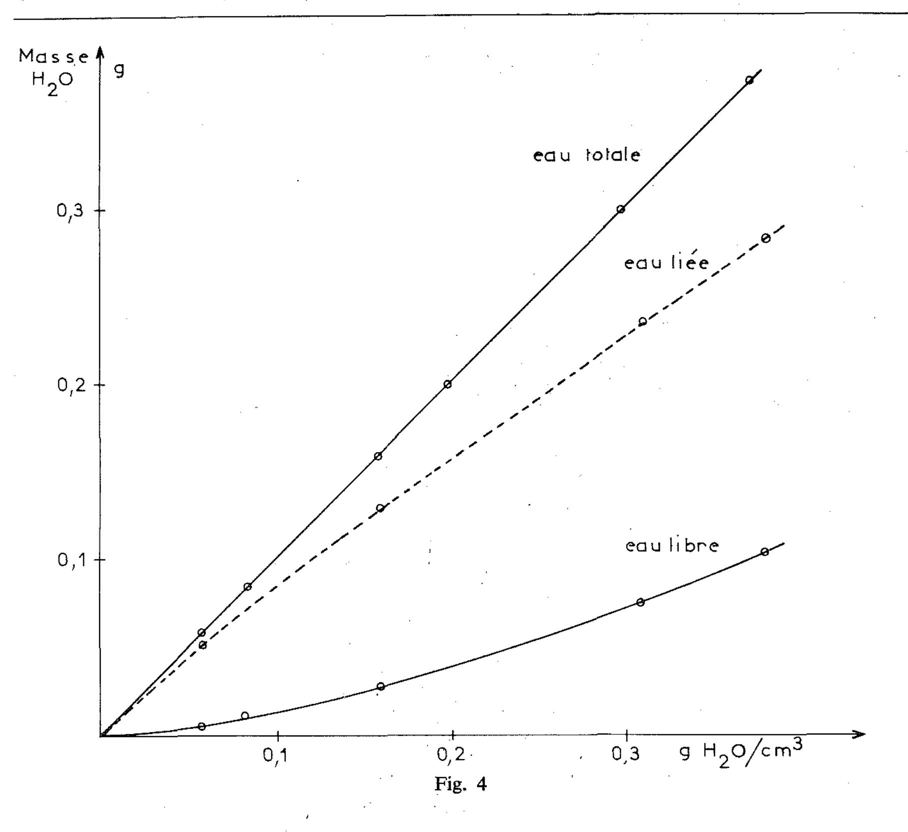


Fig. 4

ε' étant mesuré expérimentalement en employant la technique convenant à l'échantillon considéré, P_f s'obtient à partir de l'équation (1) où l'on fait $\chi_w = 0$, ce qui conduit à

$$\text{(2)} \qquad \frac{(\varepsilon'-1)(2\varepsilon'+1)}{9\varepsilon'}\,\frac{M_f}{\rho} = P_f.$$

Connaissant P_f l'équation (1) donne P_w et l'équation (2) appliquée à P_w fournit ε'_{H_2O}, permittivité du constituant eau qui se scinde en deux fractions eau libre et eau liée grâce à la relation (3) découlant de (1) :

$$\text{(3)} \qquad \frac{(\varepsilon'_{H_2O}-1)(2\varepsilon'_{H_2O}-1)}{9\varepsilon'_{H_2O}}\,\frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = P_L X_L + P_l X_l.$$

Dans cette équation les indices L et l désignent respectivement l'eau libre et l'eau liée. Les polarisations moléculaires de l'eau libre et de l'eau liée correspondant en C. G. S. à 240 et 20 cm^3 [([17]), ([18])] on peut calculer facilement X_L et X_l à partir de l'équation (3) car l'on connaît déjà la somme X_L+X_l puisque cette quantité correspond à la masse totale d'eau sorbée par l'échantillon.

Pour un échantillon de 5 g de fibres de polytéréphtalate d'éthylène-glycol (« tergal ») et pour des mesures de constantes diélectriques à 25°C en bande X le graphique 1 donne, en fonction du pourcentage de reprise en eau de la fibre, la permittivité du constituant eau

et le graphique 2 fournit, en fonction de la pression partielle en vapeur d'eau du gaz entourant l'échantillon les quantités exprimées en pour-cent, d'eau libre, d'eau liée, et d'eau totale retenue par ces fibres [16]. Il apparaît qu'au début de l'isotherme l'eau liée est fortement prépondérante et qu'en fin d'isotherme à cause du phénomène de condensation capillaire la majeure partie de l'eau présente est de l'eau libre.

La même méthode a été appliquée à la détermination de la nature de l'eau sorbée par des papiers en l'occurence du buvard Canson car d'après Le Petit [12] celui-ci est presque exclusivement composé de cellulose pure. Afin de pouvoir déterminer la permittivité ε' on a réalisé des échantillons se présentant sous forme de bloc rectangulaires taillés aux cotes du guide d'onde et composés de feuilles empilées [12]. De ce fait l'échantillon possède une structure anisotrope et l'on peut mesurer deux permittivités $\varepsilon'_{\parallel}$ et $\varepsilon'_{\perp}$ suivant que le champ électrique du guide d'onde est parallèle ou perpendiculaire au feuilletage de l'échantillon.

En fonction de la masse d'eau sorbée par centimètre cube d'échantillon les graphiques 3 et 4 montrent les quantités d'eau libre, d'eau liée, et d'eau totale correspondant aux directions $\parallel$ et $\perp$. Le simple examen de ces graphiques montrent le caractère anisotrope de l'eau sorbée par la cellulose. Étant donné les ordres de grandeurs de $\varepsilon'_{\parallel}$ et $\varepsilon'_{\perp}$ il semble que l'on puisse dire que les groupements hydroxyle forment des chaînes dans le plan des feuilles et qu'ils sont beaucoup plus libres suivant les chaînes cellulosiques que perpendiculairement à ces chaînes.

En résumé l'extension de la formule de Kirkwood permet pour des mélanges de corps à caractères polaires et par des mesures de constantes diélectriques en hyperfréquences de séparer les fractions d'eau libre et d'eau liée. Dans le cas particulier d'un support anisotrope la méthode permet de mettre en évidence le caractère anisotrope de l'eau sorbée.

(*) Séance du 4 février 1974.

(1) J. M. Brady, *J. Microwave Power*, 1968, p. 194-197.
(2) T. Biallie et J. L. Spencer, *J. Text. Inst.*, 130, 1966, p. 157.
(3) T. M. Shaw et J. J. Windle, *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p. 956-961.
(4) T. M. Shaw et J. J. Windle, *J. Appl. Phys.*, 22, n° 10, 1954, p. 1752-1757.
(5) K. M'Baye, *Thèse de 3e cycle*, Lyon, 1972.
(6) W. Trapp, *Thèse de Doctorat*, École Polytechnique de Braunschweig, 1954.
(7) R. Servant et J. Gougeon, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2318.
(8) R. Servant et J. Gougeon, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, 11 S.
(9) R. Servant et J. W. Weevers, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, 95 S.
(10) R. Servant et C. Faure, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 841.
(11) G. Champetier : (*a*) *Chimie macromoléculaire*, A. Colin, Paris, 1957; (*b*) *Les fibres textiles*, A. Colin, Paris, 1959.
(12) J. P. Le Petit, *Thèse de 3e cycle*, Bordeaux, 1963.
(13) J. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 7, 1939, p. 911.
(14) Frölich, *Theorie of dielectrics*, Clarendon Press, Oxford, 1949.
(15) J. Powles, *Trans. Faraday Soc.*, 1955, p. 51.
(16) K. M'Baye, *Thèse de 3e cycle*, Lyon, 1972.
(17) Collie, Hasted et Ritson, *Proc. Phys. Soc. London*, 60, 1948, p. 145.
(18) J. A. Saxton, *Proc. Roy. Soc. London*, 1, 1952, p. 213 et 473.

Laboratoire de Physique électronique,
Université Claude-Bernard,
43, *boulevard du* 11-*novembre*-1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Olivéridine et olivérine, nouveaux alcaloïdes aporphiniques du* Polyalthia oliveri *Engl., Annonacées.* Note (*) de Mlle **Michèle Hamonnière**, MM. **Michel Lebœuf** et **André Cavé**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Des écorces de tronc de *Polyalthia oliveri* Engl. ont été isolés deux alcaloïdes nouveaux, l'olivéridine et l'olivérine, dont la structure a été établie grâce aux méthodes physiques et par corrélations chimiques. L'olivéridine I *a* appartient à la classe encore peu nombreuse des hydroxy-7 aporphines; l'olivérine I *b* constitue le premier exemple connu de méthoxy-7 aporphine.

Polyalthia oliveri est un arbuste ou un petit arbre de la famille des Annonacées, abondant dans les forêts denses côtières d'Afrique, de la Sierra-Leone au Gabon et tout particulièrement en Côte d'Ivoire (nom vernaculaire : Baouefou) [(1), (2)] d'où est originaire l'échantillon étudié ici (forêt du Téké). Il ne paraît pas avoir fait jusqu'ici l'objet d'une étude chimique.

Les écorces de tronc contiennent 0,5 % d'alcaloïdes totaux extraits selon les méthodes habituelles. Deux chromatographies successives sur colonne d'alumine ont permis d'isoler les deux alcaloïdes principaux, nouveaux, auxquels ont été donnés les noms d'*olivéridine* et *olivérine*. Chacun représente environ 40 % des alcaloïdes totaux; la détermination de leur structure fait l'objet de la présente Note.

OLIVÉRIDINE I *a*. — L'olivéridine cristallise dans le méthanol en fines aiguilles incolores; F peu net 95-100°; $[\alpha]_{578}$-28° (chloroforme, $c = 0,9$); elle donne un chlorhydrate, F 251-253° (méthanol-éther, décomposition) et un iodométhylate, F 226-227° (acétone). La formule brute $C_{19}H_{19}O_4N$, déduite de l'analyse centésimale, est confirmée par spectrométrie de masse ($M^+ = 325$); le spectre de masse présente en outre des fragmentations remarquables à *m/e* 282, 266, 265, 224 et 190.

L'appartenance de l'olivéridine au groupe des aporphines est suggérée par l'examen de ses spectres ultraviolet et de RMN. Le spectre ultraviolet [éthanol, nm (log ε)] : 222 (4,22), 284 (4,20), est en accord avec un noyau aporphinique substitué en 1, 2 et 9 [(3), (4)]; il ne subit pas de déplacement en milieu alcalin.

Le spectre de RMN de l'olivéridine permet de postuler la structure plane I *a* (5); en plus des signaux habituels en série aporphinique (tableau), il présente deux doublets de un proton chacun, à 3,40 et 4,55 (J = 12,5 Hz), attribuables respectivement à l'hydrogène en 6 *a* adjacent au groupe N-méthyle et à l'hydrogène en 7 porté par un carbone hydroxylé; la constante de couplage élevée de ces protons indique l'orientation *trans* de l'un par rapport à l'autre. Cette configuration relative en 6 *a* et 7 correspond à celle de la guattérine (6) et de la duguétine (7), tandis que dans l'ushinsunine et la nor-ushinsunine (8) les hydrogènes en 6 *a* et 7 possèdent une configuration *cis* (J = 3 Hz); ceci semble également être le cas dans la michelanugine récemment découverte (9).

L'oxydation de l'olivéridine I *a* (CrO_3-pyridine) conduit à une oxo-aporphine identifiée à la lanuginosine ou méthoxy-9 liriodénine, II, [(10), (11), (12)], confirmant ainsi les positions des substituants sur le noyau aporphinique de l'olivéridine.

Par acétylation, l'olivéridine I *a* fournit une O-acétylolivéridine, $C_{21}H_{21}O_5N$, F 121-122°, $[\alpha]_{578}+26°$ ($CHCl_3$; $c = 0,5$). Son spectre de RMN est en accord avec la structure I *c* :

le groupe acétoxy apparaît à 2,30 (s); par rapport à l'olivéridine, les deux doublets des hydrogènes en 6 *a* et 7 résonnent à champ plus faible, respectivement à 3,77 et 6,06 (J = 12,5 Hz). La labilité du groupe acétoxy de I *c*, explicable par sa nature benzylique, est remarquable : un simple passage de l'O-acétylolivéridine sur colonne d'alumine, ou un chauffage quelques minutes dans le méthanol à l'ébullition, suffit à l'hydrolyser en olivéridine.

(I *a*) : R=H : olivéridine
(I *b*) : R=CH_3 : olivérine
(I *c*) : R=Ac : acétyl-olivéridine

(II) Lanuginosine
(= méthoxy-9 liriodénine)

(III) Déhydro-6 a, 7 isolauréline

(IV) Isolauréline (= méthoxy-9 rœmérine
ou N-méthylxylopine)

Le traitement de l'olivéridine par l'oxychlorure de phosphore dans la pyridine provoque sa déshydratation en déhydro-6 *a*.7 isolauréline III, F 141-142°, peu stable, dont le spectre de RMN est en accoord avec celui des déhydro-6 *a*.7 aporphines connues [(4), (13)] : outre la disparition des signaux de l'hydrogène en 6 *a* et du proton hydroxylique, ce spectre est caractérisé par le déplacement vers les champs faibles des singulets du NCH_3 et du proton en 11, respectivement à 3,10 et à 9,00, la coalescence en un singulet à 6,20 des signaux du méthylènedioxy et la présence de deux singulets à 6,52 et 7,05 attribuables aux protons en 3 et 7. L'hydrogénation catalytique de la déhydro-6 *a*.7 aporphine III, dans l'acide acétique en présence de platine Adams, conduit à l'isolauréline IV (14), confirmant ainsi la structure I *a* de l'olivéridine.

Enfin, la configuration absolue de l'olivéridine a été établie par examen de sa courbe de dichroïsme circulaire. Les aporphines présentent entre 235 et 245 nm un effet Cotton de forte amplitude dû au système biphényle, dont le signe, indépendant des substi-

tutions du noyau, est fonction de la configuration en 6 *a* de l'aporphine ([15]). Or, la courbe de D. C. de l'olivéridine présente un effet Cotton négatif à 235 nm; la configuration absolue de l'olivéridine est donc 6 *a* S, 7 S, identique à celle de la duguétine ([7]).

OLIVÉRINE I *b*. — L'olivérine répond à la formule brute $C_{20}H_{21}O_4N$ ($M^+ = 339$); ne cristallisant pas dans les solvants usuels, elle se présente sous forme d'un miel blond, donnant un chlorhydrate cristallisant dans le méthanol-éther, F 250° (décomp.), $[\alpha]_{578} + 73°$ (éthanol; $c = 0{,}8$). Le spectre ultraviolet [éthanol, nm (log ε)] : 223 (4,24), 284 (4,23), est pratiquement superposable à celui de l'olivéridine. L'absence d'hydroxyle alcoolique ou phénolique est indiquée par le spectre infrarouge.

TABLEAU

Signaux RMN de l'olivéridine et *de l'olivérine* (*)

	Olivéridine I *a*	Olivérine I *b*
OCH_2O, 1,2	5,88-5,99 (2 d; J = 1,8)	5,85-5,96 (2 d; J = 1,8)
H, 3	6,45 (s)	6,43 (s)
NCH_3, 6	2,50 (s)	2,53 (s)
H, 6 *a*	3,40 (d; J = 12,5)	3,65 (d; J = 12,5)
H, 7	4,55 (d; J = 12,5)	4,29 (d; J = 12,5)
OR, 7	3,05 (R = H)	3,65 (s; R = CH_3)
H, 8	7,30 (d; J = 2,8)	7,10 (d; J = 2,8)
OCH_3, 9	3,80 (s)	3,79 (s)
H, 10	6,80 (dd; J = 2,8; J' = 9)	6,78 (dd; J = 2,8; J' = 9)
H, 11	7,92 (d; J = 9)	7,90 (*d*; J = 9)

(*) Spectres de RMN enregistrés sur appareil « Varian A 60 », dans $CDCl_3$; les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million, référence TMS = 0, (s : singulet; d : doublet; dd : doublet dédoublé); les constantes de couplage J sont exprimées en hertz.

Le spectre de RMN de l'olivérine (tableau), indiquant des substitutions des cycles aromatiques identiques à celles de l'olivéridine, permet de formuler la structure I *b*; le méthoxyle en 7 apparaît sous forme d'un singulet supplémentaire à 3,65; les deux protons en 6 *a* et 7 résonnent sous forme de deux doublets, à 3,65 et 4,29, dont la constante de couplage (J = 12,5 Hz) est la même que chez l'olivéridine.

L'olivérine I *b* est donc une O-méthyl olivéridine; sa configuration absolue, déduite de sa courbe de D. C., est la même que celle de l'olivéridine : 6 *a* S, 7 S.

L'olivéridine constitue un nouveau membre du groupe des alcaloïdes aporphiniques hydroxylés en 7 qui ne compte, jusqu'ici, que peu de représentants; quant à l'olivérine, elle est le premier exemple connu de méthoxy-7 aporphine. Il est à noter que, chez toutes les hydroxy-7 aporphines décrites jusqu'ici, la configuration en 6 *a* est S, cas le moins fréquent chez les aporphines en général ([4]). Il a été toutefois remarqué ([16]) que les aporphines non substituées ou monosubstituées sur le cycle D, isolées à partir d'espèces végétales n'appartenant pas à la famille des Papavéracées, possèdent généralement cette configuration.

(*) Séance du 4 mars 1974.

(1) A. AUBRÉVILLE, *La Flore forestière de la Côte d'Ivoire*, 2e éd., Paris, I, 1959, p. 119.
(2) Mme A. LE THOMAS, *La famille des Annonacées*, in *Flore du Gabon* de A. AUBRÉVILLE, Paris, 16, 1969.
(3) M. SHAMMA et W. A. SLUSARCHYK, *Chem. Rev.*, 64, 1964, p. 59.
(4) M. SHAMMA, *The Isoquinoline Alkaloids*, Academic Press-Verlag Chemie, 1972, p. 194.
(5) W. H. BAARSCHERS, R. R. ARNDT, K. PACHLER, J. A. WEISBACH et B. DOUGLAS, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 4778.
(6) W. M. HARRIS et T. A. GEISSMAN, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 432.
(7) C. CASAGRANDE et G. FERRARI, *Il Farmaco*, Ed. Sc., 25, 1970, p. 442.
(8) T. H. YANG, *J. Pharm. Soc. Japan*, 82, 1962, p. 794, 798, 804 et 811; M. TOMITA et H. FURUKAWA, *Ibid.*, 82, 1962, p. 925.
(9) S. K. TALAPATRA, A. PATRA, D. S. BHAR et B. TALAPATRA, *Phytochem.*, 12, 1973, p. 2305.
(10) S. K. TALAPATRA, A. PATRA et B. TALAPATRA, *Chem. Ind.*, 1969, p. 1056.
(11) S. M. KUPCHAN, M. I. SUFFNESS et E. M. GORDON, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 1682.
(12) C. CASAGRANDE et G. MEROTTI, *Il Farmaco*, Ed., Sc., 25, 1970, p. 799.
(13) M. P. CAVA, M. J. MITCHELL, S. C. HAVLICEK, A. LINDERT et R. J. SPANGLER, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 175.
(14) J. SCHMUTZ, *Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, p. 335.
(15) J. C. CRAIG et S. K. ROY, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 395; K. KOTERA, Y. HAMADA et R. MITSUI, *Ibid.*, 24, 1968, p. 2463.
(16) M. SHAMMA et M. J. HILLMAN, *Experientia*, 25, 1969, p. 544.

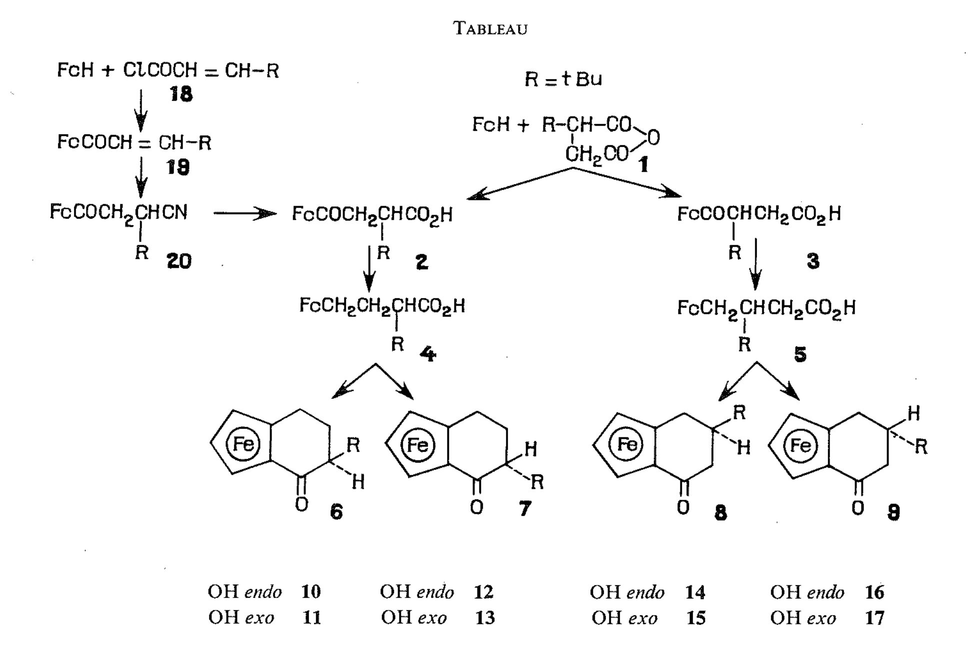
Laboratoire de Matière médicale,
U. E. R. de Chimie thérapeutique
de l'Université de Paris-Sud,
Centre d'Études pharmaceutiques,
92290 *Chatenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et configuration de ferrocénocyclohexénones et de ferrocénocyclohexénols substitués par un reste tert-butyle.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Letourneux**, **Bernard Gautheron** et **Roland Broussier**, présentée par M. Henri Normant.

Les formes racémiques des ferrocénocyclohexénones **6** à **9** ont été obtenues par cyclisation des acides ferrocénylbutyriques correspondants dont la structure a été démontrée par voie univoque. Les alcools dérivés des cétones ont été isolés. La configuration relative de tous les stéréoisomères a été déterminée soit par voie chimique, soit par spectroscopie infrarouge et RMN. Quelques caractéristiques RMN spécifiques sont discutées.

Nous avons déjà indiqué la préparation et discuté la stéréochimie des ferrocénocyclohexénones α et β substituées par un reste méthyle ou isopropyle [(1), (2), (3)]. Nous donnons maintenant les résultats obtenus pour un reste tert-butyle.

TABLEAU



OH *endo*	**10**	OH *endo*	**12**	OH *endo*	**14**	OH *endo*	**16**
OH *exo*	**11**	OH *exo*	**13**	OH *exo*	**15**	OH *exo*	**17**

L'accès aux acides ferrocénoyl-3 propanoïques substitués **2** et **3** est immédiat par condensation du ferrocène sur l'anhydride tert-butylsuccinique **1** selon Friedel et Crafts. L'anhydride **1** est obtenu à partir de l'acide correspondant lui même préparé selon un mode opératoire dérivé de ceux utilisés par Smith (4) et Le Moal (5).

$$\underset{\mathbf{21}}{\mathrm{RCH}=\underset{\mathrm{CN}}{\underset{|}{\mathrm{C}}}-\mathrm{CO_2Et}} \rightarrow \underset{\mathbf{22}}{\mathrm{R}\underset{\mathrm{CN}}{\underset{|}{\mathrm{CH}}}-\underset{\mathrm{CN}}{\underset{|}{\mathrm{CH}}}-\mathrm{CO_2Et}} \rightarrow \underset{\mathbf{23}}{\mathrm{R}-\underset{\mathrm{CO_2H}}{\underset{|}{\mathrm{CH}}}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CO_2H}} \rightarrow \mathbf{1}$$

On isole le nitrile ester **21** par condensation du triméthylacétaldéhyde sur le cyanacétate d'éthyle; il réagit sur HCN pour donner **22**, F 50° (éther-pentane) qui s'hydrolyse en diacide **23** ($C_8H_{14}O_4$), F 133° (éther-pentane). Le traitement de **23** par le chlorure d'acétyle conduit à **1**, F 51° (éther-pentane).

Ces acides ferrocéniques sont obtenus concurremment avec une nette prédominance de l'acide **3** (75 %), qui correspond à une ouverture préférentielle de l'anhydride du côté le plus encombré. Si l'on rapproche ce résultat de ceux obtenus dans la condensation d'autres anhydrides [([1]), ([2])], on constate que la proportion d'acide majoritaire de structure **3** augmente avec l'encombrement du substituant. Les acides isomères **2** et **3** sont facilement séparés à l'état d'esters méthyliques par chromatographie sur colonne de kieselgel G (pentane, 5; éther, 1). On récupère ainsi après hydrolyse l'acide *ferrocénoyl*-3 *tert-butyl*-3 *propanoïque* **3** ($C_{18}H_{22}O_3Fe$), F 152° (éthanol-eau) mais l'ester isomère se saponifie très difficilement et avec décomposition ce qui entraîne un mauvais rendement dans l'isolement de **2**. Nous avons alors tenté de préparer sélectivement cet acide en utilisant la suite de réactions :

$$\underset{\mathbf{24}}{FcCOCH_2\,t\,Bu} \rightarrow \underset{\mathbf{25}}{\underset{\displaystyle t\,Bu}{FcCO\underset{|}{C}HCH_2N(CH_3)_2}} \xrightarrow{CH_3I} \mathbf{26} \not\rightarrow \underset{\mathbf{27}}{\underset{\displaystyle t\,Bu}{FcCO\underset{|}{C}HCH_2CN}}$$

Le *ferrocénoyl tert-butylméthane* **24** ($C_{16}H_{20}OFe$), F 58° (pentane) est isolé par action du chlorure de l'acide correspondant sur le ferrocène. Une réaction de Mannich conduit à l'amine **25** ($C_{19}H_{27}ONFe$), F 116° (pentane), mais nous avons vainement tenté de transformer le sel **26** en nitrile **27**.

Finalement, l'acide **2** est obtenu avec un bon rendement global, par une voie univoque qui utilise la condensation du chlorure d'acide **18**, [préparé au départ de l'acide isolé selon Cope ([6]) et Foreman ([7])], sur le ferrocène. Le *ferrocénoyl*-1 *tert-butyl*-2 *éthylène* **19** ($C_{17}H_{20}OFe$), F 133° (pentane-éther), est transformé en nitrile **20** ($C_{18}H_{21}ONFe$), F 155° (éthanol) qui est hydrolysé en acide *ferrocénoyl*-3 *tert-butyl*-2 *propanoïque* **2** ($C_{18}H_{22}O_3Fe$), F 138° (éthanol-eau).

La réduction selon Clemmensen des acides **2** et **3** conduit respectivement aux acides *ferrocényl*-4 *tert-butyl*-2 *butyrique* **4** ($C_{18}H_{24}O_2Fe$), F 114° (éthanol-eau) et *ferrocényl*-4 *tert-butyl*-3 *butyrique* **5** ($C_{18}H_{24}O_2Fe$), F 158° (heptane).

On accède directement aux cétones cycliques **6** à **9** par cyclisation des acides **4** et **5** par l'anhydride trifluoroacétique et séparation chromatographique (cétones **6** et **7** : kieselgel « Merck 7734 », benzène-hexane 5/2; cétones **8** et **9** : kieselgel « Merck 7731 », benzène-acétate d'éthyle 100/5).

Le mélange de produits isolé au départ de **4** contient approximativement 80 % de dérivé *exo* **6**; la cétone *endo* **7** est préparée en quantité raisonnable par équilibration de **6** en milieu basique (méthylate de sodium).

On obtient ainsi : la *ferrocéno*-2.3 *tert-butyl*-6 (*exo*) *cyclohexénone*-1 **6** ($C_{18}H_{22}OFe$), F 78° (pentane) et la *ferrocéno*-2.3 *tert-butyl*-6 (*endo*) *cyclohexénone*-1 **7** ($C_{18}H_{22}OFe$), F 100° (pentane).

La cyclisation de **5** donne un mélange de *ferrocéno*-2.3 *tert-butyl*-5 (*exo*) *cyclohexénone*-1 **8**, 3 %, ($C_{18}H_{22}OFe$), F 145° (pentane) et de *ferrocéno*-2.3 *tert-butyl*-5 (*endo*)

cyclohexénone-1 **9**, 97 %, ($C_{18}H_{22}OFe$), F 94° (pentane). Pour disposer de quantités suffisantes de cétones *exo* **8**, on réalise une épimérisation de **9** dans les conditions signalées par Slocum ([8]).

Dans tous les cas, la sélectivité de la réaction de cyclisation peut s'interpréter en envisageant la géométrie la plus probable du complexe intermédiaire ([9]) qui impose une configuration particulière au composé majoritaire. Cependant, la détermination du site du substituant a été faite par voie chimique en utilisant un cycle de transformation déjà mentionné pour d'autres séries [([9]), ([1])].

Les cétones **6** à **9** présentent des caractéristiques RMN spécifiques. Les signaux relatifs au reste *tert*-butyle et au cyclopentadiényle non substitué de **7** (*endo*) sont *déblindés* par rapport à **6** (*exo*), alors que ces mêmes signaux sont *blindés* dans **9** (*endo*) par rapport à **8** (*exo*).

De plus, les protons du cycle ferrocénique substitué apparaissent comme deux massifs centrés à 4,35 et $4,75.10^{-6}$, d'intensité respective deux et un proton. Cette séquence est modifiée pour la cétone **9** pour laquelle on observe trois massifs centrés à 4,35, 4,42 et $4,75.10^{-6}$ et d'intensité respective un proton. Nous avons déjà obtenu des résultats analogues dans d'autres séries ([2]) et les différences observées dans la position des signaux repérés trouvent une interprétation logique dans une modification de la conformation du cycle orthocondensé des diverses cétones.

La réduction des cétones **6** à **9** par $AlLiH_4$ conduit aux alcools **10** à **17** dont la configuration relative a été précisée par spectroscopie infrarouge et RMN. La réduction est très stéréosélective et oriente généralement l'hydroxyle en *endo*. Cependant, comme nous l'avons observé pour un substituant isopropyle ([2]), la cétone **8** donne préférentiellement l'alcool *exo*. Toutefois, la réduction de cette même cétone par $NaBH_4$ donne cette fois un excès d'alcool *endo*.

Pour les cétones substituées en position 5, on peut accéder à l'alcool minoritaire par épimérisation de l'alcool majoritaire par le chlorure d'aluminium en solution éthérée à très basse température (–70°). Cette technique diminue considérablement la déshydratation de l'alcool de départ sous l'influence du chlorure d'aluminium.

Après chromatographie, on isole les alcools suivants (ν_{OH} CCl_4) :

— *Ferrocéno*-2.3 *tert-butyl*-6 (*exo*) *cyclohexénol*-1 (*endo*) **10** ($C_{18}H_{24}OFe$); 85 %; F 82° (pentane), ν_{OH} 3 555 cm^{-1}; épimère *exo* **11** ($C_{18}H_{24}OFe$), F 120° (pentane), ν_{OH} 3 620 cm^{-1}.

— *Ferrocéno*-2.3 *tert-butyl*-6 (*endo*) *cyclohexénol*-1 (*endo*) **12**; 90 % ($C_{18}H_{24}OFe$), F 117° (pentane), ν_{OH} 3 548 cm^{-1}; épimère *exo* **13** ($C_{18}H_{24}OFe$), F 119° (pentane), ν_{OH} 3 608 cm^{-1}.

— *Ferrocéno*-2.3 *tert-butyl*-5 (*exo*) *cyclohexénol*-1 (*endo*) **14** ($C_{18}H_{24}OFe$), F 127° (pentane), ν_{OH} 3 554 cm^{-1}; épimère *exo* **15**; 70 % ($C_{18}H_{24}OFe$), F 138° (pentane), ν_{OH} 3 605 cm^{-1}.

— *Ferrocéno*-2.3 *tert-butyl*-5 (*endo*) *cyclohexénol*-1 (*endo*) **16**; 90 % ($C_{18}H_{24}OFe$), F 82° (pentane-éther), ν_{OH} 3 570 cm^{-1}; épimère *exo* **17** ($C_{18}H_{24}OFe$), F 124° (pentane), ν_{OH} 3 620 cm^{-1}.

L'étude des spectres RMN de cette famille d'alcools donne des résultats cohérents avec ceux observés pour d'autres substituants [([2]), ([3])]. En particulier, le glissement chimique des protons du cycle non substitué dépend du site du groupement OH.

Ce glissement est toujours plus important pour un alcool *endo* que pour un alcool *exo* et apparaît différent pour tous les couples d'épimères tels que **10** et **12** par exemple.

De plus, la fréquence de vibration infrarouge de l'hydroxyle varie selon une séquence caractéristique déjà trouvée ([2]).

Une analyse critique de l'ensemble de ces données permet de situer le substituant carboné de tous les alcools en conformation équatoriale.

Nous terminons actuellement la préparation de la série active de façon à soumettre les alcools optiquement actifs à la méthode de dédoublement partiel selon Horeau.

(*) Séance du 4 février 1974.

([1]) B. Gautheron et R. Broussier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 10, 1971, p. 3636.
([2]) B. Gautheron et R. Broussier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 4, 1973, p. 1384.
([3]) B. Gautheron et R. Broussier, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 895.
([4]) A. S. Smith et J. P. Howitz, *J. amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3418.
([5]) H. Le Moal et coll., *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 579.
([6]) A. C. Cope et E. M. Hancock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2644 et 2901.
([7]) E. L. Foreman et S. M. Mc Elvain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1439.
([8]) D. Slocum, J. P. Tucker et T. R. Engelmann, *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 621.
([9]) H. Falk et K. Schlogl, *Monatsh. Chem.*, 96, 1965, p. 1065.

Laboratoire des Organométalliques
et laboratoire de Polarographie organique
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel,
21000 *Dijon*

CHIMIE ORGANIQUE. – *Synthèse de dihalométhylcétones par action des carbénoïdes sur les esters.* Note (*) de Mlle **Cathy Bacquet**, MM. **Jean Villieras** et **Jean-F. Normant**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de $LiCHCl_2$ ou $LiCHBr_2$ sur des esters R—COOR' à — 90° dans le THF conduit aux cétones α, α-dihalogénées correspondantes R—CO—CHX_2 avec d'excellents rendements. Cette méthode permet en outre d'accéder à des cétones, où R est porteur d'une fonction éther, époxyde chloré, éthylénique, halogène et alcool.

De nombreux modes de préparation de cétones α, α-dichlorées ont déjà été publiées. E. E. Blaise (1) a obtenu la dichlorométhylcétone par hydrolyse du cétoacétal :

$$HCCl_2\text{—}C(C_2H_5)\text{—}O\text{—}C(CH_3)_2 \rightarrow HCCl_2COC_2H_5$$
(cycle : C(C₂H₅)—O et C(CH₃)₂—CO reliés par O————CO)

Mais dans les conditions de l'hydrolyse il se forme la dichloro-1,3 butanone-2 résultant de la migration d'un atome de chlore en α'. La fixation de l'acide hypochloreux (2) ainsi que celle de l'hypochlorite de méthyle (3) ou d'éthyle (4) sur les hydrocarbures acétyléniques monosubstitués est une autre méthode de synthèse de ces composés, mais les résultats sont moins bons que précédemment. La chloruration des méthylcétones par le chlore [(5), (6)] ou au moyen du chlorure de sulfuryle (7) a été également tentée. Il a été récemment publié (8) que l'action du N-chlorosuccinimide sur l'imine d'une méthylcétone conduit aux cétones α, α-dichlorées avec des rendements satisfaisants. Cependant, cette synthèse s'effectue en plusieurs étapes parfois difficiles à mettre en œuvre.

Une autre méthode (9) consiste à faire agir le réactif de Grignard sur les esters α, α-dichlorés, à basse température :

(A) $$RMgCl + HCCl_2COOEt \rightarrow \xrightarrow{H_3O^+} R-CO-CHCl_2$$

Cette réaction présente l'avantage de fournir les cétones α, α-dichlorées de façon univoque et avec de bons rendements.

Il faut noter que la cétone α, α-dichlorée n'existe pas dans le milieu mais qu'elle provient vraisemblablement de l'hydrolyse de l'intermédiaire (I) (produit d'addition de l'organométallique sur l'ester α, α-dichloré) :

$$R\text{—}\underset{Z'}{\overset{Z}{C}}\text{—}\underset{OEt}{\overset{OM}{C}}\text{—}R' \qquad \begin{cases} Z = Z' = Cl \\ M = MgX \\ R = H, Ph \end{cases}$$
(I)

On attribue à la présence des groupes Z et Z' électroattracteurs, la stabilisation du sel métallique d'hémiacétal.

On pouvait donc penser que l'action du dichlorméthyllithium sur les esters débuterait par la formation d'un intermédiaire du type (II) stable lui aussi :

$$R{-}C(=O)OEt \xrightarrow[\text{THF, }-90^{\circ}]{LiCHCl_2} R{-}C(OLi)(OEt){-}CH(Cl)Cl \;(II) \xrightarrow{H_3O^+} R{-}COCHCl_2 \;(III)$$

la cétone dichlorée n'étant formée qu'au moment de l'hydrolyse.

Dans le cas où R = Ph ou *i* Pr, on obtient la cétone α, α-dichlorée avec de bons rendements. Cependant, si R = *t* Bu, l'hydrolyse ne fournit que 21 % de cétone attendue et on récupère l'ester de départ. En effet, la formation de (II) est en compétition avec une réaction de métallation de cet intermédiaire.

$$R{-}C(OLi)(OEt){-}C(Cl)(Cl){-}H \xrightarrow[\text{THF, }-90^{\circ}]{LiCHCl_2} \left[R{-}C(OLi)(OEt){-}C(Cl)(Cl){-}Li\right] \;(IV) \xrightarrow{-EtOLi} (LiO)(R)C{=}CCl_2 \xrightarrow{H_3O^+} R{-}COCHCl_2 \;(III)$$

Le carbénoïde formé (IV) subit une β-élimination avec formation d'un énolate de cétone dichlorée.

Il suffit donc d'opposer deux équivalents de dichlorméthyllithium à l'ester pour obtenir avec de bons rendements la cétone α, α-dichlorée. Cette réaction est généralisable au cas des cétones α, α-dibromées.

$$LiCHBr_2 + (CH_3)_2CH{-}COOEt \xrightarrow[-90^{\circ}]{THF} (CH_3)_2CH{-}COCHBr_2 \quad (83\,\%)$$

Divers essais d'alcoylation de l'énolate α, α-dichloré intermédiaire ont toujours échoué.

D'autre part, on remarque que dans le cas de R = *n*-propyle l'utilisation d'un second équivalent de $CHCl_2Li$ n'améliore pratiquement pas le rendement en cétone dichlorée; par contre, on obtient un alcool tétrachloré.

Contrairement à la réaction (A), cette nouvelle méthode permet de préparer des cétones α, α-dichlorées fonctionnelles par ailleurs (fonction éther, époxyde chloré, éthylénique, halogène et alcool) ou ramifiés en α'.

Mode opératoire. — La réaction est effectuée sous azote. Dans un tétracol de 500 cm^3, muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, d'une ampoule à addition isobare, on dilue à −50° 0,08 mole de *n* BuLi dans un mélange de 100 cm^3 de THF et 50 cm^3 d'éther. On ajoute à −80° 0,10 mole de CH_2Cl_2 dilué dans 50 cm^3 de THF. Après 10 mn de contact, on refroidit à −90°, et on additionne en 5 mn 0,04 mole d'ester dilué dans

50 cm^3 d'éther. L'agitation est maintenue pendant 3 h à $-90°$, puis on laisse revenir lentement jusqu'à $-60°$. On hydrolyse par une solution d'HCl 2 N, extrait 3 fois avec 50 cm^3 d'éther, lave 2 fois par une solution saturée de NaCl et sèche sur $MgSO_4$.

TABLEAU

$$R{-}COOC_2H_5 + n\, HCCl_2Li \rightarrow \xrightarrow{H_3O^+} RCOCHCl_2$$

n	Cétone formée	Rdt %	n_D^{20}	É (°C/mm Hg)
1............	$n\ C_3H_7COCHCl_2$	31	1,4479	65/$_{30}$
2............	»	37	1,4479	65/$_{30}$
1............	$i\ C_3H_7COCHCl_2$	70	1,4400	43-44/$_{12}$
2............	$C_2H_5CH(CH_3)COCHCl_2$ (*)	60	1,4469	64-65/$_{13}$
1............	$(CH_3)_3C{-}CO{-}CHCl_2$	21	–	78/$_{10}$
2............	»	69	–	–
1............	$C_6H_5{-}CO{-}CHCl_2$	70	1,5655	82-83/$_1$
2............	$CH_3CH{=}CH{-}CO{-}CHCl_2$	43	1,4870	64-65/$_{12}$
2............	$i\,PrCH{=}CH{-}CO{-}CHCl_2$	45	1,4815	83/$_{10}$
2............	$CH_3{-}CHOH{-}CO{-}CHCl_2$	48	1,5013	93/$_{10}$
2............	$C_2H_5OCH_2{-}CO{-}CHCl_2$	78	1,4542	77/$_{10}$
2............	$CH_3{-}CHCl{-}COCHCl_2$ (*)	80	1,4719	74/$_{10}$
2............	iPr(H)C—C(H)(COCHCl$_2$) avec pont O entre les deux C (**)	66	–	58-59/$_{0,5}$
2............	iPr(H)C—C(Cl)(COCHCl$_2$) avec pont O entre les deux C (*)	88	1,4745	61/$_{0,1}$

(*) Réaction effectuée à partie de l'ester de méthyle.
(**) Le mélange de départ *cis/trans* = 50/50 fournit un mélange de cétones α, α-dichlorées 50/50.

(*) Séance du 4 février 1974.

(1) E. E. Blaise, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 14, 1915, p. 728.
(2) F. Wittorf, *Chem. Cen.*, 2, 1900, p. 2930.
(3) J. J. Verhanc et G. F. Heinon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 1711.
(4) S. Goldschmidt, R. Endres et R. Dirsch, *Chem. Ber.*, 58, 1925, p. 572.
(5) T. Bergkvirt, *C. A.*, 41, 1947, 5119 *g*.
(6) D. Valdesco, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (3), 6, 1891, p. 830.
(7) D. P. Wyman et P. R. Kaufman, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1952.
(8) W. Coppens et N. Schamp, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 81, 1972, p. 648.
(9) M. R. Nouri-Bimorghi, *Thèse*, 1967.

Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. :

J. V.,

Laboratoire de Synthèse organique;

C. B. et J. N.,

Laboratoire de Chimie des Organoéléments,
Université de Paris VI,
Tour 44,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 28 janvier 1974.)

Note présentée le 26 novembre 1973, de M. *François Abjean*, Synthèses diéniques dans la série des pyrazoles. Préparation d'anilino-6 pyridines :

Pages 359 et 360, dans les formules **2** et **3**, *au lieu de* 2 BF_3, *lire* BF_4H.
Page 359, dans le tableau, *remplacer* B_2F_6 des formules brutes par BF_4H.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Expression mathématique des courbes $v = f(\mathrm{P})$ dans le cas de la déshydratation de l'oxalate de strontium monohydraté.* Note (*) de Mlle **Élisabeth Joly**, MM. **André Barbet** et **Norbert Gérard**, transmise par M. Georges Champetier.

Les courbes cinétiques $v = f(\mathrm{P_{H_2O}})$ obtenues lors de la déshydratation de l'oxalate de strontium monohydraté :

$$\mathrm{SrC_2O_4,\ H_2O_{(s)}} \rightleftharpoons \mathrm{SrC_2O_{4(s)}+H_2O_{(g)}}$$

pour des pressions de vapeur d'eau comprises entre 0,4 et 0,7 Torr, admettent comme expression mathématique générale

$$v = \mathrm{A}\, e^{-a\mathrm{P}} + \mathrm{B}\, e^{-b\mathrm{P}\,(\mathrm{P}-0{,}53)^2},$$

dans laquelle les coefficients a, b, A, B sont fonctions de la température.

La décomposition de l'oxalate de strontium monohydraté a été étudiée par thermogravimétrie [1] sous pression de vapeur d'eau contrôlée (0,40-0,70 Torr) à différentes températures (86-99°C). Les courbes cinétiques (*fig.* 1) :

$$\frac{d\xi}{dt} = f(\mathrm{P_{H_2O}})$$

déterminées pour $\xi = 0{,}3$ (où ξ représente le degré d'avancement de la réaction de décomposition du monohydrate) peuvent être assimilées à des fonctions exponentielles;

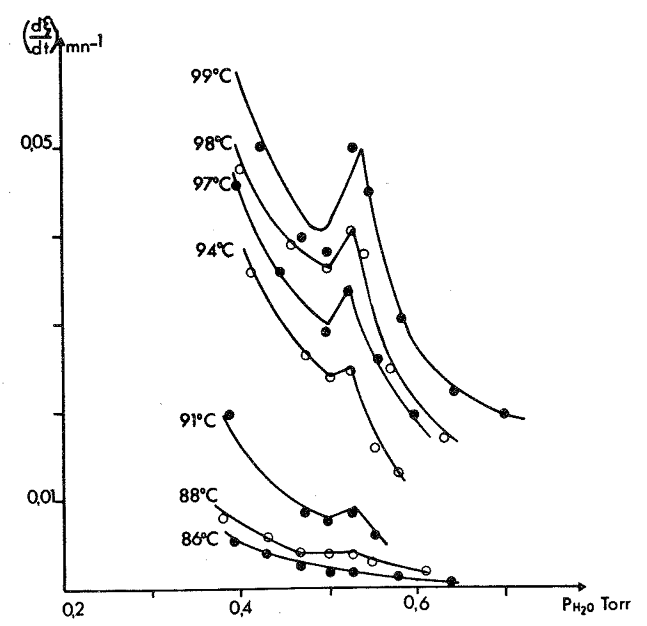


Fig. 1. — Représentation graphique de $d\xi/dt = f(\mathrm{P_{H_2O}})$.
○, ● points expérimentaux; ——— courbes tracées à partir des équations.

l'anomalie caractéristique que présentent ces courbes est convenablement représentée par l'addition à la fonction exponentielle précédente d'une courbe de Gauss. L'expression mathématique générale est alors :

$$v = \mathrm{A}\, e^{-a\mathrm{P}} + \mathrm{B}\, e^{-b\,(\mathrm{P}-0{,}53)^2}.$$

Le tableau donne pour différentes températures les valeurs des coefficients obtenus à partir des points expérimentaux soit par la méthode des moindres carrés soit par détermination directe.

Sur la figure 1 sont reportés, d'une part les points expérimentaux, d'autre part, les courbes obtenues par le calcul à partir de l'équation générale. On constate une excellente

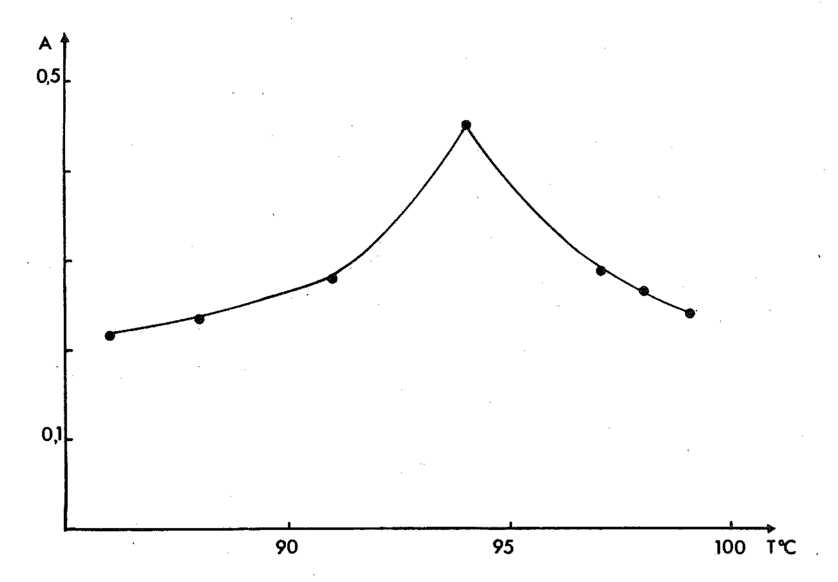


Fig. 2. — Représentation graphique de $\mathrm{A} = f(\mathrm{T}^\circ\mathrm{C})$.

concordance entre résultats expérimentaux et théoriques, sauf pour la courbe correspondant à la température de 99°C au niveau du minimum. Il est d'ailleurs à remarquer que c'est à ce niveau qu'expérimentalement, la précision est la moins bonne.

Variation des différents facteurs en fonction de la température. — Les paramètres B et $-b$ de la fonction gaussienne varient de façon continue et croissante avec la température. Quant au coefficient de l'exponentielle a, la représentation graphique : $a = f(t^\circ\mathrm{C})$ est une droite d'équation :

$$a = -(0{,}42\, t - 45{,}3).$$

La figure 2 donne la variation de A en fonction de t°C. Ce facteur croît dans le domaine de températures (86-94°C), passe par une valeur maximale pour T = 94 ± 1°C, puis décroît avec la température jusqu'à T = 99°C (limite des données expérimentales).

TABLEAU

Valeurs des coefficients de l'équation $v = A\,e^{-aP} + B\,e^{-bP\,(P-0,53)^2}$ *en fonction de la température*

T (°C)	a	A	$-b$	B
86	0,31	0,217	–	–
88	8,53	0,236	de l'ordre de 10^3	0,0014
91	7,2	0,28	—1 900	0,0034
94	5,95	0,447	—1 560	0,0060
97	4,60	0,285	—1 400	0,0100
98	4,23	0,267	—1 380	0,0130
99	3,70	0,24	—1 360	0,0150

Il est à remarquer qu'il existe une analogie entre les courbes représentatives de l'effet Smith-Topley dans le cas de la décomposition de $SrC_2O_4H_2O$ en fonction de la pression (c'est-à-dire une fonction exponentielle à laquelle se superpose une loi de Gauss) et les courbes d'analyse thermique d'un corps pur [température = f (temps)] dans le cas où apparaît le phénomène de surfusion.

Dans ces conditions, l'effet Smith-Topley pourrait être interprété comme le résultat de la superposition à une loi de décroissance exponentielle de la vitesse de réaction en fonction de la pression, d'un phénomène antagoniste qui se produirait avec « un retard » en pression.

(*) Séance du 28 janvier 1974.

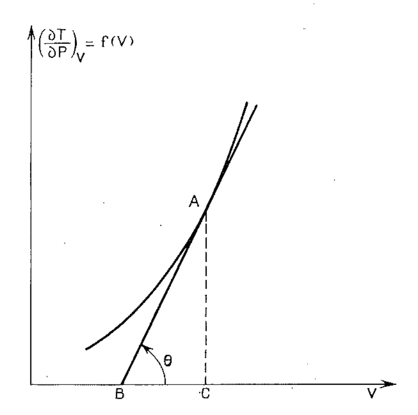
(1) *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 595.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides,
associé au C. N. R. S.,
U. E. R., M. I. P. C.,
Faculté des Sciences Mirande,
21000 *Dijon.*

PHYSICOCHIMIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'obtention de l'équation de van der Waals modifiée par Haward en vue de son application à l'état liquide à partir d'une hypothèse unique.* Note (*) de M. **Jean Dayantis**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que l'équation de van der Waals modifiée par Haward en vue de son application à l'état liquide doit s'écrire dans le cas général avec une fonction du volume L (V) au lieu d'une constante L; de même, le covolume b est aussi dans le cas général une fonction de V.

A l'heure actuelle l'approche la plus usuelle à la théorie de l'état liquide fait intervenir les fonctions de corrélation entre molécules [(1), (2), (3)]. Bien que cette approche soit bien plus satisfaisante du point de vue théorique que toute approche empirique, il n'en reste pas moins vrai que pour les liquides usuels, ayant des molécules non sphériques,



le modèle des « sphères dures », auquel on adjoint une méthode de perturbations afin de tenir compte des forces intermoléculaires, ne conduit pas encore à un accord satisfaisant avec l'expérience (4).

En attendant que des modèles plus compliqués faisant intervenir la géométrie des molécules soient élaborés, on peut toujours chercher à établir une équation du type van der Waals valable pour l'état liquide, dérivant de mesures expérimentales sur des coefficients appropriés. Ainsi Haward (5) écrit l'équation de Van der Waals sous une forme qui est équivalente à

$$(1)\qquad (V-b)\left(P+\frac{a}{V^2}\right)=LRT,$$

où toutes les lettres ont leur signification usuelle, L étant une constante supplémentaire généralement différente de l'unité. Cet auteur détermine cette constante pour différents liquides tels l'argon, l'azote, le méthane ainsi que différents hydrocarbures de faible poids moléculaire. Il attribue les différentes valeurs obtenues pour la « constante » L au fait que le nombre de degrés de liberté externes (6) par molécule doit dépendre de la géométrie

des molécules. Ainsi pour les molécules sphériques on aurait comme degrés de liberté externes les trois degrés de liberté de translation; pour des molécules formées de l'accolement de deux sphères, on aurait en plus deux degrés de liberté de rotation et ainsi de suite.

Dans cette Note nous voudrions insister, davantage que ne le fait Haward, sur le fait que l'équation de van der Waals modifiée par cet auteur dérive de manière inéluctable de déterminations expérimentales du coefficient thermique de pression $\gamma = (\partial P/\partial T)_V$ si de plus on admet que (7) :

$$(2) \qquad \frac{1}{\gamma} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = f(V) \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial^2 T}{\partial P^2}\right)_V = 0.$$

En clair cela signifie que γ ne dépend que du volume. Cette hypothèse supplémentaire unique est vérifiée pour de nombreux liquides jusqu'à plusieurs centaines d'atmosphères (8).

Soit alors la courbe expérimentale $(\partial T/\partial P)_V = f(V)$ (*voir* figure) et soit la tangente en un point A de cette courbe. Soit B, d'abscisse b, l'intersection de cette tangente avec l'axe des V et c l'abscisse de A. On a

$$(3) \qquad b = c + \overrightarrow{CB} = V(A) - \frac{\overline{CA}}{\operatorname{tg}\theta} = V(A) - \frac{(\partial T/\partial P)^{\text{en A}}}{(\partial^2 T/\partial P\,\partial V)^{\text{en A}}}.$$

Posons, ce qui est toujours possible,

$$(4) \qquad \frac{\partial^2 T}{\partial P\,\partial V} \equiv f'(V) = \frac{1}{RL(V)},$$

où R est la constante des gaz et L (V) une fonction de V seul puisque d'après notre hypothèse unique $f(V)$ est fonction de V seul. (3) et (4) conduisent à

$$(5) \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{RL(V)}{V - b(V)}$$

soit

$$(6) \qquad P = \frac{RTL(V)}{V - b(V)} + g(V).$$

Si on donne à $g(V)$ la forme usuelle $-a/V^2$, on obtient

$$(7) \qquad P = \frac{RTL(V)}{V - b(V)} - \frac{a}{V^2}.$$

Ceci est sensiblement l'équation de van der Waals modifiée par Haward à ceci près que le nombre 3 L (V) de « degrés de liberté externes équivalents » et le « covolume » b sont ici tous deux fonctions du volume V. Cette dépendance en V semble plus conforme à l'expérience, dans le cas général. Ainsi nous avions précédemment déterminé L (V) pour le cyclohexane à deux volumes différents (9) (soit deux températures différentes à pression atmosphérique). Le fait que pour l'argon et l'azote liquide, $f(V)$ se réduit à des droites (5) peut s'expliquer par le fait qu'à ces basses températures, le volume libre étant très faible, covolume et degrés de liberté externes ne changent pas avec la tempé-

rature. Pour les autres liquides étudiés par Haward, les graphiques même de cet auteur semblent nous montrer que l'on a bien des courbes $f(V)$ qui ne se réduisent pas à des droites.

La dérivée par rapport à V de b est donnée par

$$b'(V) = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right) \frac{(\partial^3 T/\partial P\,\partial V^2)}{(\partial^2 T/\partial P\,\partial V)^2}. \tag{8}$$

Par ailleurs, compte tenu de (4), on obtient la relation suivante entre $b'(V)$ et $L'(V)$:

$$b'(V) = -R\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V L'(V). \tag{9}$$

Cette relation sera utile lorsque l'on recherchera les conditions critiques en tenant désormais compte de la variation de L et de b avec le volume.

Par ailleurs il conviendrait de rechercher les limites expérimentales de L (V) et de b (V) à l'approche des conditions critiques. La continuité des états liquides et gazeux voudrait que

$$\lim_{V \to V_c} L(V) = 1, \tag{10a}$$

$$\lim_{V \to V_c} b(V) = 4\,b_0, \tag{10b}$$

où b_0 est le volume réel occupé par les molécules et $4\,b_0$ le covolume de van der Waals. Aucune étude en ce sens n'a encore été entreprise à notre connaissance afin de vérifier le bien-fondé expérimental des hypothèses (10 *a*) et (10 *b*).

Pour conclure, nous voudrions insister sur le fait, qu'en écrivant l'équation de van der Waals pour un liquide avec une constante L comme Haward ou une fonction L (V) du volume comme nous le faisons ici, nous ne commettons nullement une hérésie condamnable, mais qu'au contraire nous cherchons à nous conformer le plus possible aux données expérimentales.

(*) Séance du 4 février 1974.

(1) R. W. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1420.
(2) J. S. Rowlinson, *Mol. Phys.*, 8, 1964, p. 107.
(3) J. A. Barker et D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 4714.
(4) L'accord trouvé par E. B. Smith (*J. Chem. Phys.*, 36, 1961, p. 1404), entre une méthode de simulation de Monte-Carlo basée sur le modèle de la sphère rigide et les résultats expérimentaux concernant différents liquides est sujet à caution. Ainsi, pour le tétrachlorure de carbone, Smith prend pour volume de réduction la valeur 95,4 cm³, alors que le volume molaire de ce liquide à 0°C n'est que de 94,25 cm³.
(5) R. N. Haward, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 828. Dans cette référence Haward attribue à Glastone et à Rowlinson l'introduction de la constante L, ce qui est inexact, comme nous avons pu le vérifier de manière certaine.
(6) I. Prigogine (avec la collaboration de A. Bellemans et V. Mathot), *The Molecular Theorie of Solutions*, North-Holland, Amsterdam, 1957.
(7) Par la suite et à plusieurs reprises, afin d'alléger l'écriture, nous omettrons dans les dérivées partielles d'indiquer la variable qui reste constante.
(8) J. S. Rowlinson, *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworths, Londres, 1969.
(9) J. Dayantis, *J. Phys. Chem.*, 76, 1972, p. 400.

C. N. R. S.,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault,
67083 Strasbourg-Cedex.

ÉLECTROCHIMIE. — *Inhibition par le mercaptobenzothiazole de la corrosion des canalisations en cuivre transportant de l'eau de mer.* Note (*) de Mlle **Marta Bassoli**, Mme **Lucile Pagetti-Aimoné** et M. **Vincenzo Lorenzelli**, présentée par M. Georges Chaudron.

On sait que les canalisations en cuivre sont rapidement corrodées par l'eau de mer dès que la vitesse de circulation de l'eau atteint 1 m/s (1). Nous avons essayé de voir dans quelles conditions le mercaptobenzothiazole (MBT), bien connu comme inhibiteur de la corrosion du cuivre en milieu acide [(2), (3)], mais dont l'utilisation en solution neutre et saline a été proposée (4), pouvait être employé dans les canalisations de cuivre dans lesquelles circule de l'eau de mer.

Les tubes de cuivre sont du type DHP (0,015 à 0,4 de phosphore). Ils ont 60 mm de longueur et 24 cm de diamètre intérieur (surface intérieure : 45 cm^2). Ils peuvent être adaptés sur un appareillage [(5), (6)] qui permet à la fois de contrôler et de mesurer la vitesse du fluide et d'effectuer des mesures électrochimiques classiques : potentiel de dissolution et résistance de polarisation.

Le fluide est une solution aqueuse à 3,3 % de sel marin intégral, sa vitesse peut varier de 0 à 3 m/s. Les tubes sont polis mécaniquement jusqu'au papier 600, la vitesse de circulation de l'eau est de 1,5 m/s et le temps d'immersion préalable dans la solution inhibitrice est de 24 h.

1. DÉTERMINATION DE LA QUANTITÉ MINIMALE DE MBT. — Une certaine quantité de MBT ajoutée à 1 l de solution à 3,3 % de sel marin intégral. La solution est agitée pendant 12 h environ de façon à ce que le maximum d'inhibiteur se dissolve. Deux échantillons (chacun d'entre eux a une superficie totale de 90 cm^2) sont alors plongés dans cette solution, pendant 24 h, retirés, lavés et séchés puis mis en place dans l'appareillage où l'on fait circuler le fluide corrosif (solution sans inhibiteur) pendant 3 h environ.

TABLEAU I

Polissage au papier 600
Vitesse du fluide : 1,5 m/s
Immersion préalable : 24 h

Quantité de MBT ajoutée par litre	E (mV/ECS)	R (Ω/cm^2)
0 g	—317	3 150
250 mg	—295	14 400
500	—295	38 250
750	—287	40 500
1 g	—287	45 000
2	—284	49 500
4	—284	49 500
10	—282	58 250

Lorsque la valeur du potentiel pris par les deux échantillons est stable, on effectue une mesure de résistance de polarisation. Chaque manipulation est recommencée plusieurs fois et le tableau I rend compte de la moyenne des mesures. Les résultats sont rapportés à 1 cm^2 de surface.

Lorsqu'on ajoute une faible quantité de MBT (250 mg), la résistance de polarisation augmente, elle passe de 3 150 à 14 400 Ω/cm^2 mais il faut attendre 750 mg pour qu'elle tende vers une valeur constante (40 500 Ω/cm^2 pour 750 mg/l et 49 500 Ω/cm^2 pour 4 g/l).

La quantité minimale de MBT à ajouter est donc de 750 mg/l pour une durée d'immersion préalable de 24 h.

2. Influence du temps d'immersion préalable. — Nous nous sommes fixé trois quantités de MBT (500 mg; 2 et 4 g/l) et nous avons fait varier la durée préalable de l'immersion des échantillons. Le tableau II résume les résultats obtenus. 4 h d'immersion sont nettement insuffisantes; par contre, à partir de 24 h, la résistance de polarisation ne varie plus beaucoup.

La durée d'inhibition préalable a été fixée à 24 h au minimum.

Tableau II

Influence de la durée d'immersion préalable
Polissage au papier 600
Vitesse du fluide : 1,5 m/s

	500 mg/l		2 g/l		4 g/l	
t (h)	E (mV/ECS)	R (Ω/cm^2)	E (mV/ECS)	R (Ω/cm^2)	E (mV/ECS)	R (Ω/cm^2)
4	—296	6 300	—293	13 950	—313	4 950
24	—295	38 250	—284	47 250	—284	47 250
48	—291	45 000	—283	54 000	—282	58 500
72	—286	49 500	—283	58 500	—280	67 500

Tableau III

Influence du mode de polissage sur l'efficacité de l'inhibiteur
Quantité de MBT : 2 g/l
Immersion préalable : 24 h

Mode de polissage	E (mV/ECS)	R (Ω/cm^2)
600	—284	47 250
400	—299	40 500
220	—299	27 000
80	—305	20 250

3. Influence du mode de polissage de l'échantillon. — Il s'agit de voir comment se comporte le cuivre lorsque son état de surface est modifié. Les différents échantillons ont été préparés par polissage mécanique jusqu'aux papiers suivants : 80, 220, 400 et 600.

— La vitesse du fluide reste constante et égale à 1,5 m/s.

— La quantité d'inhibiteur ajoutée est 2 g/l.

— La durée d'immersion préalable est de 24 h.

Le tableau III montre que l'efficacité de l'inhibiteur diminue lorsque le polissage devient plus grossier. La résistance de polarisation passe en effet de 40 500 Ω/cm^2 pour un polissage au papier 400 à 20 250 Ω/cm^2 pour un polissage au papier 80. L'efficacité de l'inhibiteur a diminué de moitié. Nous ne rapportons pas la résistance de polarisation à la surface réelle des échantillons mais à leur surface apparente.

4. INFLUENCE DE LA VITESSE DU FLUIDE CORROSIF. — Nous cherchons à déterminer pour quelle quantité d'inhibiteur ajoutée à la solution on obtient la meilleure protection du cuivre à grande vitesse de circulation du fluide.

Nous avons choisi quatre quantités de MBT (500 mg; 1, 2 et 4 g/l) et une vitesse du fluide de 3 m/s.

TABLEAU IV

Influence de la vitesse du fluide
Immersion préalable : 24 h
Vitesse du fluide : 3 m/s
Polissage du papier 600

Quantité de MBT ajoutée par litre	E (mV/ECS)	(R Ω/cm²)
500 mg	—305	4 275
1 g	—312	33 750
2	—307	49 500
4	—307	49 500

Il semble (tableau IV) qu'une addition de 2 g/l de mercaptobenzothiazole soit suffisante, la résistance de polarisation est, en effet, de 49 500 Ω/cm^2 et ne varie plus pour 4 g/l alors que pour 1 g/l elle passe de 45 000 Ω/cm^2 pour 1,5 m/s à 33 750 Ω/cm^2 pour 3 m/s.

Les meilleures conditions de protection des canalisations de cuivre contenant de l'eau de mer circulant à une vitesse de 3 m/s sont obtenues avec des échantillons ayant subi un polissage mécanique au papier 600. L'inhibition préalable doit être faite dans une solution d'eau de mer contenant 2 g/l de mercaptobenzothiazole pendant 24 h pour une surface de l'échantillon de 180 cm^2.

L'action inhibitrice du MBT se poursuit pendant 3 à 4 semaines.

(*) Séance du 4 février 1974.

(1) L. PAGETTI-AIMONÉ (à paraître).
(2) CH. FIAUD, *Thèse*, Paris, 1972.
(3) S. THIBAULT, *Thèse*, Paris, 1973.
(4) P. L. BONORA, G. P. BOLOGNESI, G. L. ZUCCHINI et G. BRUNORO, *Congresso di Ferrara*, 1970, p. 583.
(5) J. C. AESCHBACHER, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1973.
(6) L. PAGETTI-AIMONÉ, P. L. BONORA et V. LORENZELLI, *Congresso di Milano*, 1973.

M. B. et V. L. :
C. N. R., Laboratorio di Chimica Applicata,
Fiera del Mare,
Genova, Italia;

L. P.-A. :
E. N. S. C. P., Laboratoire de Génie chimique,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75005 *Paris.*

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. — *Méthode couplant l'inversion du sens du gaz vecteur (Backflushing) et la programmation linéaire de la température dans le sens direct et dans le sens inverse du gaz vecteur.* Note (*) de MM. **Khélifa Abdeddaim, Moulay-Hassane Guermouche** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

Une méthode de chromatographie couplant la programmation linéaire de température et l'inversion du sens du gaz vecteur (backflushing), est présentée. La programmation de la température de la colonne démarre à l'instant où le soluté est injecté. La théorie de la méthode est élaborée et les valeurs calculées des temps de rétention des solutés coïncident à moins de 5 % d'erreur relative avec les valeurs expérimentales correspondantes.

L'influence des paramètres comme le temps d'inversion et la vitesse d'élévation de la température, est précisée en considérant les trois solutés : *n*-octane, *n*-nonane et *n*-décane.

La chromatographie avec programmation linéaire de la température peut voir son domaine d'utilisation fort élargi, lorsqu'elle est couplée à la méthode utilisant l'inversion du sens du gaz vecteur (backflushing). Avec cette nouvelle méthode, l'élution des solutés a lieu d'abord avec le sens direct du gaz vecteur, puis au temps d'inversion t_{bf}, le gaz vecteur voit son sens inversé et il entraîne avec lui les solutés qui demeurent encore dans la colonne. La programmation de la température fonctionne durant le sens direct et le sens inverse du gaz vecteur, et elle démarre à l'instant où le soluté est injecté.

THÉORIE DE LA RÉTENTION. — Plusieurs hypothèses simplificatrices sont faites. La vitesse linéaire du gaz vecteur est définie par la loi de Darcy. L'équilibre thermique est réalisé. L'état stationnaire de la propagation du gaz est rapidement atteint au moment de l'inversion.

La vitesse linéaire d'un soluté de facteur de rétention R_f est égale à

(1) $$\frac{dx}{dt} = U_{gv} R_f,$$

en appelant U_{gv} la vitesse linéaire du gaz vecteur.

La vitesse d'élévation b de la température T est

(2) $$\frac{dT}{dt} = b.$$

La température T_{bf} de la colonne au temps t_{bf}, lorsque le gaz vecteur subit l'inversion du sens, peut être calculée aisément en intégrant l'équation (2), en fonction de la température T_0 de la colonne au moment de l'injection

(3) $$T_{bf} = T_0 + b\, t_{bf}.$$

ÉLUTION DU SOLUTÉ AVEC LE SENS DIRECT DU GAZ VECTEUR. — La combinaison des équations différentielles (1) et (2) permet d'obtenir l'équation intégrale

(4) $$\int_0^x \frac{dx}{U_{gvx}} = \frac{1}{b} \int_{T_0}^{T_{bf}} R_f\, dT.$$

On constate ainsi que le soluté est situé au temps t_{bf} à l'abscisse x prise le long de la colonne.

Le facteur de rétention d'un soluté peut être représenté par une fonction de la température en appelant ΔH_v^0 l'enthalpie standard de vaporisation et A une constante caractérisant le soluté [1] :

$$(5) \qquad R_f = \left[1 + A \exp \frac{\Delta H_v^0}{RT}\right]^{-1}.$$

L'application de la loi de Boyle-Mariotte concernant le gaz vecteur considéré comme un gaz parfait et de la loi de Darcy, permet de relier la vitesse linéaire U_x du gaz vecteur à l'abscisse x, à la vitesse linéaire U_s et à la pression P_s à la sortie de la colonne, et à la pression P^e du gaz à l'entrée (2) :

$$(6) \qquad U_{x,T} = U_{s,T} P_s \left[P_e^2 - \frac{x}{L}(P_e^2 - P_s^2)\right]^{-1/2}.$$

La valeur de la vitesse $U_{s,T}$ à la température T est donnée par la relation [2] :

$$(7) \qquad U_{s,T} = \frac{2}{3} \frac{L}{P_s t_{gv,T}} \frac{P_e^3 - P_s^3}{P_e^2 - P_s^2},$$

$t_{gv,T}$ représentant le temps de rétention du gaz vecteur à la température constante T.

Le temps de rétention du gaz vecteur varie avec la température absolue, selon la loi empirique [[3], [4]] :

$$(8) \qquad t_{gv,T} = t_{gv,T_0} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{0,7}.$$

En tenant compte des équations (5), (6), (7) et (8), l'équation (4) peut alors s'écrire :

$$(9) \qquad \frac{3\, t_{gv,T_0}}{2\, L T_0^{0,7}} \int_0^x \left[P_e^2 - \frac{x}{L}(P_e^2 - P_s^2)\right]^{1/2} dx = \frac{1}{b} \int_{T_0}^{T_{bf}} \left[1 + A \exp \frac{\Delta H_v^0}{RT}\right] T^{-0,7}\, dT.$$

L'équation (9) permet de calculer la valeur de l'abscisse x du lieu du soluté au temps t_{bf}, lorsque la température de la colonne est égale à T_{bf}. Le temps t_{bf} est fixé par l'opérateur et la température T_{bf} est calculée à l'aide de la relation (3). L'intégrale du second membre est transcendante, et elle est résolue de façon numérique avec un ordinateur.

Élution du soluté avec le sens inverse du gaz vecteur. — Au temps t_{bf}, le sens du gaz vecteur est inversé, et le soluté met le temps t'_r pour parcourir la portion de colonne comprise entre les abscisses $(L-x)$ et L. La température de rétention T_r du soluté, c'est-à-dire la température de la colonne lorsque sort le soluté est définie en intégrant de façon numérique l'équation (9′) qui diffère de la relation (9) par les bornes d'intégration :

$$(9') \qquad \frac{3\, t_{gv,T_0}}{2\, L T_0^{0,7}} \int_{L-x}^{L} \left[P_e^2 - \frac{x}{L}(P_e^2 - P_s^2)\right]^{1/2} dx = \frac{1}{b} \int_{T_{bf}}^{T_r} \left[1 + A \exp \frac{\Delta H_v^0}{RT}\right]^{-1} T^{-0,7}\, dT.$$

L'équation (3') permet de déterminer la valeur du temps t'_r :

$$T_r = T_{b_f} + b\, t'_r. \quad (3')$$

CHROMATOGRAPHIE ISOTHERME AVEC « BACKFLUSHING ». — La théorie de la chromatographie isotherme avec inversion du sens du gaz vecteur ([5]) est bien connue; le temps t'_r est relié au temps t_{bf} et au temps de rétention (t_r) du soluté élué avec la chromatographie classique travaillant dans le sens direct par la relation

$$\left[\frac{t'_r}{t_r}(P_e^3 - P_s^3) + P_s^3\right]^{2/3} = P_s^2 + P_e^2 - \left[P_e^3 - \frac{t_{bf}}{t_r}(P_e^3 - P_s^3)\right]^{2/3}. \quad (10)$$

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — La colonne a une longueur de 2 m, et un diamètre intérieur de 4 mm; la phase stationnaire est constituée par un « Chromosorb P » 80-100 mesh et 5 % de squalane.

Les hydrocarbures élués sont le *n*-octane, le *n*-nonane et le *n*-décane, et les constantes A et ΔH_v^0 sont respectivement ([6]) :

	n-octane	*n*-nonane	*n*-décane
A	($7,59.10^{-5}$)	($4,29.10^{-5}$)	($2,21.10^{-5}$)
ΔH_v^0 (cal/mole)..	8 157	9 157	10 235

Les autres paramètres sont : b = 0,047°C/s; T_0 = 333K; P_e = 2,225 atm; P_s = 1,58 atm; t_{gv,T_0} = 25,5 s; gaz vecteur : hydrogène.

La température est mesurée à 0,1 K près, avec un montage potentiométrique.

Les valeurs calculées des temps de rétention des solutés, représentées par la somme $t_{bf} + t'_r$, sont égales aux valeurs expérimentales correspondantes, avec une erreur relative inférieure à 5 %.

TABLEAU

t_{bf} (s)	t_r de C_8		t_r de C_9		t_r de C_{10}	
	$b = 0$	b = 0,047°C/s	$b = 0$	b = 0,047 °C/s	$b = 0$	b = 0,047 °C/s
240.....	444,5	404,89	422,5	372,97	413,5	362,34
300.....	568,5	507,44	533,5	464,89	518,5	443,61
360.....	696,5	–	644,5	556,8	628,5	524,89
420.....	836,5	–	759,5	638,08	734,5	606,17
480.....	–	–	874,5	730,00	840,5	687,44
540.....	–	–	993,5	821,91	947,5	768,72
600.....	–	–	1113,5	913,82	1058,5	839,36
660.....	–	–	1235,5	–	1166,5	920,63
720.....	–	–	1360,5	–	1278,5	1001,91

Nous avons réuni dans le tableau ces valeurs des temps t_r, en secondes, en fonction de t_{bf}, obtenues avec notre méthode (b = 0,047°C/s) et avec la chromatographie isotherme (b = 0).

Nous pouvons formuler les conclusions suivantes concernant notre méthode et la chromatographie isotherme avec inversion.

Le temps de rétention des solutés est plus court avec notre méthode; évidemment, il croît avec la valeur donnée à t_{bf}.

Notre méthode permet une séparation plus grande des solutés, ce que l'on peut constater aisément en comparant les valeurs des rapports $[t_r(C_8)-t_r(C_9)]/[t_r(C_8)+t_r(C_9)]$.

Dans les deux cas, le soluté le moins volatil a le temps de rétention le plus court, fait que nous avions déjà observé en chromatographie isotherme (5).

(*) Séance du 25 février 1974.

(1) W. E. Harris et H. W. Habgood, *Programmed Temperature Gas Chromatography*, John Wiley, New York, 1966.

(2) A. I. M. Keulemans, *Gas Chromatography*, C. G. Verver éd., Reinhold Publish Co., 1959.

(3) R. B. Bird, W. E. Stewart et E. N. Lightfoot, *Notes on Transport Phenomena*, John Wiley, New York, 1958, p. 11.

(4) O. A. Hougen et K. M. Watson, *Chemical Process Principles*, IIIe partie : *Kinetics and Catalysis*, John Wiley, New York, 1947, p. 871.

(5) J. M. Vergnaud, *Chimie analytique*, 49, (4), 1967, p. 183.

(6) K. Abdeddaim, R. Granger, N. Liberman et J. M. Vergnaud, *J. Chromatography*, 89 (2), 1974, p. 139.

K. A. et M.-H. G. :
Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
Alger, Algérie;

J.-M. V. :
U. E. R. de Sciences,
Université de Saint-Étienne,
23, *rue du Docteur-Paul-Michelon,*
42100 *Saint-Étienne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Les sulfates triples* $NaMgM^{III}(SO_4)_3$, M^{III} : Al, Ga, In, Fe, Cr.

Note (*) de MM. **René Perret, René Masse, Jean-Pierre Peter** et Mme **Aline Thrierr-Sorel**, présentée par M. Louis Néel.

Les sulfates triples étudiés ont été préparés par synthèse thermique; ils cristallisent dans une maille rhomboédrique, caractérisée par l'angle α voisin de 57°, qui paraît très voisine de celle de $Fe_2(SO_4)_3$. Les propriétés structurales de ce dernier composé permettent d'expliquer les raisons de cette analogie.

Les sulfates triples de sodium-magnésium-M^{III} peuvent être préparés par synthèse thermique en chauffant vers 550°C, en ampoule scellée sous vide, un mélange des sels simples pulvérisés, au préalable déshydratés, pris dans les proportions stœchiométriques; dans ces conditions, il est souvent difficile d'obtenir des échantillons bien cristallisés; l'augmentation de la durée de chauffage ne provoque pas forcément une amélioration de l'état de cristallisation. L'expérience montre que les composés les mieux cristallisés sont obtenus en partant de mélanges de sels hydratés pris dans les proportions convenables, finement broyés, puis lentement et soigneusement déshydratés par chauffage progressif jusque vers 350°C; l'échantillon est alors maintenu sous vide à cette température au moins 2 h; l'ampoule contenant l'échantillon est enfin scellée sous vide et chauffée à 550°C pendant plusieurs jours.

Tableau I

Diffractogramme de poudre de $NaMgCr(SO_4)_3$

d_{obs}	I/I_o	h k l	d_{cal}
6,045	7	0 1 2	6,047
4,389	10	1 0 4	4,390
4,172	7	1 1 0	4,171
3,631	100	1 1 3	3,630
3,434	2	2 0 2	3,433
3,023	15	0 2 4	3,024
2,761	55	1 1 6	2,761
2,709	10	2 1 1	2,710
2,651	2	1 2 2	2,651
2,407	10	3 0 0	2,408
2,116	3	1 1 9	2,117
2,067	2	2 1 7	2,066
2,016	2	3 0 6	2,016
1,943	7	1 2 8	1,942
1,885	1	{ 0 2 10 1 3 4	1,886 1,884
1,814	10	2 2 6	1,815
1,781	2	0 4 2	1,782
1,719	7	{ 3 0 9 2 1 10	1,719 1,718
1,692	3	1 3 7	1,692

Tous ces composés sont isotypes. Leurs diffractogrammes X présentent une ressemblance caractéristique très remarquable avec ceux des sulfates rhomboédriques des métaux trivalents $M_2^{III}(SO_4)_3$ (R $\bar{3}$; Z = 2) [1]. Ils peuvent également être rapprochés des phosphates

triples BaFeTi $(PO_4)_3$ et BaCrTi $(PO_4)_3$ (R $\bar{3}$ *c*, Z = 2) [2], mais les analogies entre leurs diagrammes de poudre sont moins frappantes. Les pics de diffraction s'indexent dans le système hexagonal et la condition rhomboédrique $-h+k+l = 3n$ se trouve toujours vérifiée. Les dépouillements de NaMgIn $(SO_4)_3$ (tableau I) et NaMgCr $(SO_4)_3$ (tableau II)

Tableau II

Diffractogramme de poudre de $NaMgIn(SO_4)_3$

d_{obs}	I/I_0	h k l	d_{cal}
6,188	10	0 1 2	6,191
4,453	20	1 0 4	4,453
4,306	25	1 1 0	4,307
3,722	100	1 1 3	3,722
3,095	25	0 2 4	3,096
2,807	40	1 1 6	2,807
2,514	3	2 1 4	2,514
2,487	25	3 0 0	2,487
2,140	5	1 1 9	2,141
2,107	2	2 1 7	2,107
2,063	5	3 0 6	2,064
1,978	8	1 2 8	1,978
1,937	2	1 3 4	1,939
1,905	2	0 2 10	1,908
1,861	20	2 2 6	1,861
1,839	< 1	0 4 2	1,839
1,850	5	3 0 9	1,751
1,743	7	2 1 10	1,744
1,733	3	1 3 7	1,733

sont donnés en exemple. Au vu des seuls diffractogrammes de poudre, il n'apparaît pas possible de préciser le groupe spatial de ces composés, d'autant plus que sur les diagrammes des sulfates $M_2^{III}(SO_4)_3$ qui appartiennent au groupe R $\bar{3}$, les raies interdites dans le groupe R $\bar{3}$ *c* ont des intensités si faibles qu'elles passent inaperçues.

Tableau III

	Maille hexagonale				Maille rhomboédrique		
	a Å	a Å	c/a	V $Å^3$	l Å	α	V Å
$NaMgAl(SO_4)_3$	8,343	21,872	2,621	1318	8,739	57°	439
$NaMgGa(SO_4)_3$	8,349	22,070	2,643	1332	8,795	56°40'	444
$NaMgIn(SO_4)_3$	8,613	22,203	2,578	1427	8,916	57°46'	476
$NaMgCr(SO_4)_3$	8,341	22,111	2,651	1332	8,804	56°33'	444
$NaMgFe(SO_4)_3$	8,504	21,971	2,584	1376	8,817	57°40'	459
σ	± 0,003	± 0,009		± 1	± 0,004	± 06'	± 1

Les valeurs affinées des paramètres sont rassemblées dans le tableau III; l'angle α reste voisin de 57°. Une maille rhomboédrique contient deux groupements formulaires, comme le confirment des mesures de densité.

Les sulfates rhomboédriques $M_2^{III}(SO_4)_3$, et en particulier $Fe_2(SO_4)_3$ dont la structure est connue ([3]), sont des composés lacunaires : dans la maille rhomboédrique les ions trivalents sont situés sur l'axe ternaire, sur lequel se situent également, pour $z = 0$ et 0,5, des cavités octaédriques vides de dimensions moyennes de 2,74 et 2,54 Å. Ces propriétés structurales permettent d'établir une filiation et d'expliquer les analogies rencontrées : on passe des sulfates $\square\, M_2^{III}(SO_4)_3$ aux sulfates triples $NaMgM^{III}(SO_4)_3$ par remplacement de $\square$ et M^{III} par Na^+ et Mg^{2+}. Il n'y a pas de modification structurale dans la mesure où les ions introduits ont des dimensions et des propriétés compatibles avec celles de l'édifice cristallin.

Quelques essais préliminaires conduisent à penser qu'en remplaçant le magnésium par d'autres cations divalents de la série magnésienne, des composés de la même famille $NaM^{II}M^{III}(SO_4)_3$ peuvent être également obtenus.

(*) Séance du 11 février 1974.

([1]) J. Tudo, M. Tudo, R. Jolibois et R. Perret, *Rev. Chim. min.* (à paraître).
([2]) R. Masse, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 95, 1972, p. 405.
([3]) R. Masse, J. C. Guitel et R. Perret, *Bull. Soc. Franç. Minér.-Crist.* (à paraître).

R. P., J.-P. P. et Mme A. T.-S. :
Faculté des Sciences Mirande,
Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides
associé au C. N. R. S.,
6, boulevard Gabriel,
21000 *Dijon;*

R. M. :
Laboratoire des Rayons X,
B. P. n° 166,
38042 *Grenoble.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les propriétés électriques de l'oxyde de lanthane à haute température.* Note (*) de Mmes **Nicole Dherbomez, Hélène Breuil** et M. **Yves Wilbert**, présentée par M. Georges Champetier.

Les variations de résistance électrique de La_2O_3 en fonction de la température et de la pression d'oxygène sont caractérisées par un changement de mécanisme de conduction. Dans une première zone de température et de pression d'oxygène, les défauts portent sur le lanthane, tandis que dans une deuxième zone, les défauts portent sur l'oxygène.

L'oxyde de lanthane cristallise à haute température dans le système hexagonal type A des oxydes de terres rares. Ses propriétés électriques (résistance et effet Seebeck) ont été étudiées de 900 à 1 200°C, en fonction de la pression d'oxygène en utilisant les techniques de mesures mises au point au laboratoire [(1) à (4)].

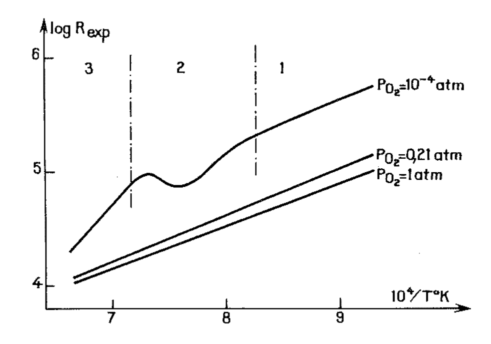


Fig. 1. — Variations isobares de la résistance électrique de La_2O_3 en fonction de la température (diagramme log R_{exp}, 1/T °K).

Nos expériences ont porté sur des comprimés et des pellicules polycristallines de pureté différente : La_2O_3 à 99,9 et 99,999 %. Dans les deux cas, les principales impuretés sont dans l'ordre décroissant : Fe, Ni, Cu, Ce, Ca, Ta, Si.

RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE. — Deux séries de mesures ont été effectuées : variations de la résistance électrique de La_2O_3 à pression d'oxygène constante et température variable (*fig.* 1) et variations de la résistance électrique à température constante et pression d'oxygène variable (*fig.* 2).

Nos résultats montrent que l'oxyde de lanthane, semi-conducteur de résistance élevée et pratiquement stœchiométrique, présente des variations de résistance électrique tout à fait inhabituelles : la courbe $\log R_{exp} = f(1/T)$ effectuée à une pression d'oxygène constante de l'ordre de 10^{-4} atm révèle l'existence de deux mécanismes de conduction différents.

En effet ce comportement particulier n'est dû ni à un changement de phase (La_2O_3 conserve la même structure hexagonale type A dans tout le domaine), ni à l'éventuelle perturbation d'une impureté, puisque nos résultats sont identiques avec l'oxyde à 99,9 et 99,999 %.

L'analyse de cette courbe isobare permet de définir trois zones de température : les zones 1 et 3 où les énergies d'activation de conduction sont égales respectivement à 0,8 et 1,8 eV et la zone 2 intermédiaire où coexistent les deux mécanismes.

Pour des pressions d'oxygène plus fortes (0,21 et 1 atm), la variation de la résistance électrique en fonction de la température correspond à une énergie voisine de 0,8 eV, valeur peu différente de celles des études antérieures [(5) et (6)].

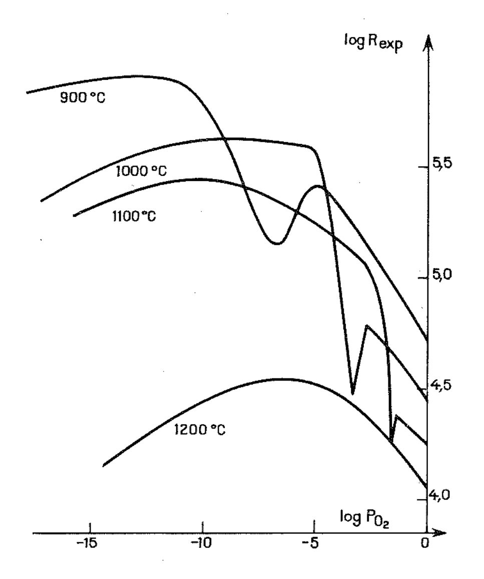


Fig. 2. — Variations isothermes de la résistance électrique de La_2O_3 en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre (diagramme log R_{exp}, log P_{O_2}).

Ce même phénomène est retrouvé dans les courbes de variations isothermes de la résistance électrique à pression d'oxygène variable. Ces courbes, entre 900 et 1 100°C, sont caractérisées par la présence de deux maximums bien séparés. La pression d'oxygène relative au premier maximum, situé dans le domaine des fortes pressions, est une fonction croissante de la température, si bien qu'à 1 200°C ce maximum correspond à une pression d'oxygène supérieure à 1 atm. A cette température, la courbe $\log R_{exp} = f(\log p_{O_2})$ présente donc un seul maximum ($p_{O_2} < 1$ atm).

Nous interprétons ces courbes par un changement de mécanisme de conduction, fonction de la température et de la pression d'oxygène. Ce changement se situe au premier maximum des courbes isothermes.

Vers les fortes pressions d'oxygène, domaine déjà étudié par Rudolph (7), la variation de la résistance expérimentale indique une conduction de type *p* résultant de deux phénomènes opposés : une conduction de type *p* dominante, due à des lacunes en lanthane V_{La}''' trois fois ionisées et une conduction de type *n* plus faible, due à des lanthanes interstitiels $La_i^{\cdot\cdot\cdot}$ trois fois ionisés.

Vers les faibles pressions d'oxygène, les défauts portent sur l'oxygène : oxygènes interstitiels O_i'' deux fois ionisés pour le type *p* et lacunes en oxygène $V_O^{\cdot\cdot}$ deux fois ionisées pour le type *n*.

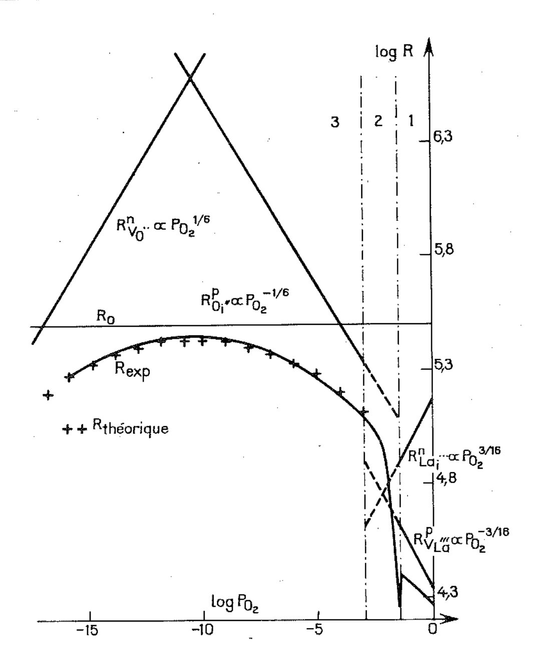


Fig. 3. — Interprétation graphique des variations à 1100°C de la résistance électrique de La_2O_3, en fonction de la pression d'oxygène (diagramme log R, log p_{O_2}).

(1) Les défauts ponctuels $La_i^{\cdot\cdot\cdot}$ et V_{La}''' sont seuls stables avec les défauts intrinsèques de l'échantillon;

(2) Les défauts ponctuels $La_i^{\cdot\cdot\cdot}$, V_{La}''', O_i'' et $V_O^{\cdot\cdot}$ coexistent;

(3) Les défauts ponctuels O_i'' et $V_O^{\cdot\cdot}$ sont les principaux responsables du phénomène de conduction électrique.

Nous avons représenté sur la figure 3 la variation théorique à 1 100°C de la résistance électrique en fonction de la presssion d'oxygène. Pour chaque mécanisme, la résistance théorique R_{th} est calculée d'après les relations (1) ou (2) :

$$(1) \qquad \frac{1}{R_{th}} = \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R^p_{V_{La}'''}} + \frac{1}{R^n_{La_i^{\cdot\cdot\cdot}}}$$

ou

$$(2) \qquad \frac{1}{R_{th}} = \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R^p_{O_i''}} + \frac{1}{R^n_{V_O^{\cdot\cdot}}},$$

avec :

R_0 représentative des défauts ponctuels de nature thermique et des impuretés;

$R^p_{V_{La}'''}$ et $R^n_{La_i^{\cdot\cdot\cdot}}$, les résistances de type *p* et de type *n* dues aux défauts portant sur le lanthane;

$R^p_{O_i''}$ et $R^n_{V_O^{\cdot\cdot}}$, les résistances de type *p* et de type *n* dues aux défauts portant sur l'oxygène.

Les discontinuités des courbes log $R_{exp} = f(\log p_{O_2})$ permettent de délimiter dans le plan T, p_{O_2} les domaines de stabilité de ces deux mécanismes (*fig.* 4).

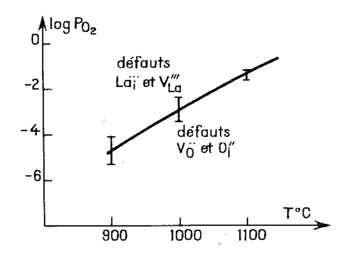


Fig. 4. — Domaine de stabilité des deux mécanismes de conduction (diagramme $\log p_{O_2}$, T °C).

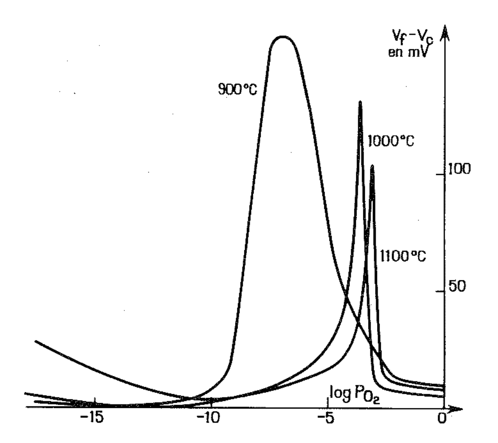


Fig. 5. — Variations isothermes, en fonction de la pression d'oxygène, de l'effet Seebeck, défini par la différence de potentiel V_f-V_c des soudures froide et chaude, pour un Δt constant, de l'ordre de quelques degrés (diagramme V_f-V_c, $\log p_{O_2}$).

Effet Seebeck. — L'oxyde de lanthane possède un effet Seebeck positif présentant dans l'échelle des pressions d'oxygène un maximum très accusé (*fig.* 5). Les pressions d'oxygène de ces maximums correspondent avec un léger décalage à celles des changements de mécanisme de conduction. L'oxyde de lanthane étant relativement peu conducteur, seule une valeur relative de l'effet Seebeck a été déterminée pour un ΔT constant de quelques degrés.

(*) Séance du 11 février 1974.

(1) A. Duquesnoy, *Thèse*, Lille, 1966; *Rev. int. Htes Temp. et Réfr.*, 3, 1965, p. 201.
(2) J. P. Delmaire, H. Le Brusq, J. J. Oehlig et F. Marion, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1250.
(3) Y. Wilbert, *Thèse*, Amiens, 1971.
(4) J. J. Oehlig, H. Le Brusq, A. Duquesnoy et F. Marion, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 421.
(5) Foëx, *Comptes rendus*, 220, 1945, p. 359.
(6) V. W. Noddack et H. Walch, *Z. Electrochem*,. 63, 1959, p. 269.
(7) J. Rudolph, *Z. Naturforsch.*, 14 *a* [8], 1959, p. 727.

Laboratoire de Chimie générale,
U. E. R. des Sciences exactes et naturelles,
33, *rue Saint-Leu,*
80039 *Amiens-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *La lyaline et la lyadine, nouveaux alcaloïdes du* Pauridiantha lyalli *Brem.* (*Rubiacées*). Note (*) de MM. **Joël Levesque, Jean-Louis Pousset, Adrien Cavé** et **André Cavé**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La lyaline et la lyadine sont de nouveaux alcaloïdes isolés des racines du *Pauridiantha lyalli* Brem. Leurs structures ont été déterminées par l'utilisation des méthodes physiques. Il s'agit d'un type d'alcaloïdes non encore rencontré : harmanedihydropyridine.

Les écorces de racines du *Pauridiantha lyalli* contiennent 1,25 % d'alcaloïdes. Une chromatographie sur colonne d'alumine a permis d'isoler cinq alcaloïdes ([1]) dont deux étaient nouveaux, ceux-ci ont été dénommés lyaline **1** et lyadine **2**.

La lyaline **1**, cristallise dans l'éther, F 280-282°, $(\alpha)_{578}+650°$, ($CHCl_3$, $c = 1$) $C_{21}H_{19}O_2N_3$, calculé %, C 73,02; H 5,55; N 12,17; trouvé %, C 73,37; H 5,58; N 12,34.

Le spectre ultraviolet λ_{max} (nm) (log ε) : 235 (4,53), 284 (4,14), 3,47 (3,50) est caractéristique d'un dérivé de l'harmane.

1 Lyaline

Le spectre infrarouge présente des bandes à 3 000, 2 880 et 3 220 cm^{-1} caractéristiques d'une dihydropyridine ([2]) et à 1 680 cm^{-1} caractéristique d'un groupement ester carboxylique.

Le spectre de masse présente un pic moléculaire M^+ à *m/e* 345 et des pics importants à *m/e* 286 ($M-COO-CH_3$) et à *m/e* 182 et 164. Le pic à *m/e* 182 est attribuable à la partie harmane de la molécule; la seconde partie de la molécule possède donc une masse qui la rapproche de la pyridine substituée déjà décrite, isolée de la même plante. Mais le pic *m/e* 164 n'est pas compatible avec une pyridine substituée. Il semble par contre en accord avec une dihydro-1.4-pyridine substituée en 4 ([2]), ceci explique d'autre part la coupure favorisée en ion harmane à *m/e* 182, avec transfert d'hydrogène ([3]).

L'examen du spectre de RMN à 60, 100 et 240 Mc confirme les hypothèses formulées et permet d'attribuer les signaux de chacun des protons. On trouve à $3,60.10^{-6}$ un singulet de trois protons attribuable au méthyle de l'ester carboxylique, à 3,23, 3,57 et $4,17.10^{-6}$, un système ABX attribuable aux trois protons en 14 et 15; à 5,37 et $5,99.10^{-6}$, un second système de trois protons correspondant au groupement vinylique; à 6,40 et 7,15 un triplet et un doublet correspondant aux protons en 21 et 17 en α de l'azote dihydropyridinique; le proton porté par cet azote résonne à $5,31.10^{-6}$ et son échange par D_2O simplifie les signaux correspondant aux protons en α, laissant apparaître pour le proton en 21 un couplage avec le proton en 15; enfin entre 7,50 et $8,50.10^{-6}$ le système classique des protons du noyau harmane.

La lyaline, par hydrogénation catalytique en présence d'oxyde de platine en milieu éthanolique conduit à une dihydrolyaline, cristallisant de l'éther, F 229°-230°, $(\alpha)_{578}+600°$ ($CHCl_3$, $c = 1$) $C_{21}H_{21}O_2N_3$, calculé %, C 72,6; H 6,09; N 12,10; trouvé %, C 72,15; H 5,96; N 11,79 dont le spectre ultraviolet est inchangé, et dont le spectre de masse montre des pics à M^+ 347 et m/e 182 et 166 correspondant à l'augmentation de deux unités de la partie dihydropyridinique.

Le spectre de RMN présente une seule modification importante : le groupement vinylique est remplacé par des signaux à $1,10.10^{-6}$ (triplet de trois protons) et $1,70.10^{-6}$ (multiplet de deux protons) correspondant à un groupe éthyle.

Les autres groupements sont situés aux mêmes endroits et l'action de D_2O fait disparaître le N—H dihydropyridinique et les couplages avec les protons situés en α de l'azote.

La lyadine **2**, cristallise dans l'éther, F 158°-160°, $(\alpha)_{578}+335°$ ($CHCl_3$, $c = 1$) $C_{21}H_{21}O_3N_2$, calculé %, H 6,01; N 11,56; trouvé %, H 6,16; N 11,75. Le spectre ultraviolet λ_{max} (nm) (log ε), 234 (4,51), 284 (4,15), 347 (3,32) est de type harmane; le spectre infrarouge est caractérisé par une absorption supplémentaire à 3 300 cm^{-1} par rapport à la lyaline, attribuable à la présence d'un groupement hydroxyle. Le spectre de masse, M^+ 363, m/e 345, 182, 164, est très proche de celui de la lyaline et laisse supposer que la chaîne vinyle de la lyaline est remplacée par une chaîne $CHOH-CH_3$. Ceci est confirmé par l'examen du spectre de RMN qui présente à $1,42.10^{-6}$ un doublet, J = 7 Hz, correspondant au méthyle 18 et à 5,28 un quadruplet J = 7 Hz correspondant au proton situé sur le même carbone que l'hydroxyle. Le reste du spectre est analogue à celui de la lyaline.

La lyadine s'oxyde facilement sous l'influence de la lumière en donnant un produit coloré en jaune **3**, F = 190-191°, dont le spectre ultraviolet indique qu'il est très fortement conjugué λ_{max} (nm) (log ε) 218 (4,65), 307 (3,64), 415 (3,34).

Le spectre infrarouge de l'oxylyadine, **3** montre une absorption à 1 720 cm^{-1} correspondant à l'apparition d'un groupement carbonyle conjugué supplémentaire. Le spectre de masse, M^+ 375, m/e 357, 342, 314, 298, ne laisse plus apparaître les fragmentations caractéristiques des dihydropyridines-harmane. Par contre tous les éléments spectraux rapprochent ce produit d'un alcaloïde précédemment isolé de ce même *Pauridiantha* [1], le pauridianthinol **4**, n'en différant que par l'absence du groupement carbométhoxyle.

Par contre, le traitement de la lyaline, **1**, dans les mêmes conditions n'a mené en aucun cas à l'obtention d'un dérivé d'oxydation même avec un faible rendement.

2 Lyadine

3 R = $COOCH_3$

4 R = H

La structure de la lyaline et de la lyadine s'avère être intéressante; elle constitue un type structural nouveau, mais surtout elle représente un stade de la biogenèse des alcaloïdes indoliques et pyridiniques.

En effet, elle semble résulter d'une transamination du produit de condensation de la tryptamine et du sécologanoside [4], suivie, chez la lyadine, d'une hydroxylation de la chaîne vinyle permettant une oxydation ultérieure menant à des alcaloïdes de type pauridianthine [5].

(*) Séance du 4 février 1974.

(1) J.-L. Pousset, J. Levesque, A. Cavé, F. Picot, P. Potier et R. R. Paris, *Plantes médicinales et Phytothérapie*, 8, 1974, p. 51.

(2) U. Eisner et J. Kuthan, *Chem. Rev.*, 72, 1972, p. 8.

(3) R. T. Brown et L. R. Row, *Chem. Comm.*, 1967, p. 453.

(4) A. R. Battersby, A. R. Burnett et P. G. Parsons, *J. Chem. Soc.*, (C), 1969, p. 1193.

(5) J.-L. Pousset, A. Bouquet, A. Cavé, A. Cavé et R. R. Paris, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 665.

J. L. et J.-L. P. :
U. E. R. de Médecine et de Pharmacie,
34, *rue du Jardin-des-Plantes,*
Université de Poitiers,
86000 *Poitiers;*
A. C. et A. C. :
U. E. R. de Chimie thérapeutique,
rue Jean-Baptiste-Clément,
Université Paris-Sud,
92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition radicalaire des diméthyl*-2.2 *dioxolanne*-1.3 *et diméthyl*-2.2 *dioxanne*-1.3 *à l'hexyne*-1. *Préparation des octène*-3 *diols*-1.2 *et nonène*-4 *diols*-1.3. Note (*) de MM. **Robert Lalande, Bernard Clin** et **Bernard Maillard,** présentée par M. Henri Normant.

Les additions radicalaires des diméthyl-2.2 dioxolanne-1.3 et diméthyl-2.2 dioxanne-1.3 à l'hexyne-1 conduisent à deux acétals insaturés isomères. L'hydrolyse de ces derniers par l'acide tartrique permet d'obtenir les diols éthyléniques correspondants.

Il est bien connu ([1]) que les composés à hydrogène mobile donnent des additions radicalaires avec les alcynes. Dans le cas d'un alcyne vrai, la réaction conduisant aux produits de monoaddition est représentée de la façon suivante :

$$\text{R-C}\equiv\text{CH} + \Sigma\text{-H} \xrightarrow[\text{ou Rayonnement}]{\text{Peroxyde}} \text{(R)(H)C=C(H)}(\Sigma) + \text{(R)(H)C=C}(\Sigma)\text{(H)}$$

Les produits d'addition ainsi obtenus peuvent éventuellement additionner une autre molécule $\Sigma-\text{H}$. Les rapports produits de monoaddition/produits de diaddition sont fortement liés à la nature de Σ.

Les additions radicalaires des diméthyl-2.2 dioxolanne-1.3 ([2]) et diméthyl-2.2 dioxanne-1.3 ([3]) à l'octène-1 conduisant essentiellement aux octyl-4 acétals, nous nous sommes proposé d'étudier leur fixation, dans les mêmes conditions, sur l'hexyne-1. Les acétals éthyléniques ainsi obtenus doivent nous permettre, par hydrolyse dans des conditions douces, d'obtenir les diols insaturés correspondants.

Ainsi, après réaction (rapports molaires acétal/hexyne/peroxyde de di-*t*-butyle 10/1/0,2, 4 h à 160°), on isole par distillation une fraction de monoaddition (Rdt 27 % pour le diméthyl-2.2 dioxolanne-1.3; Rdt 13 % pour le diméthyl-2.2 dioxanne-1.3) essentiellement constituée par les produits (I) et (II). Les rendements sont voisins de ceux obtenus lors des additions de ces acétals à l'octène-1. Nous n'avons pas étudié de façon approfondie la fraction lourde (pouvant correspondre aux produits de diaddition) dont le chromatogramme révèle la présence de très nombreux produits.

I — a n=0; b n=1 — II

Les deux acétals éthyléniques ainsi obtenus sont séparés par distillation analytique.

L'attribution des structures *cis* (I) et *trans* (II) est faite par RMN. La structure (II), correspondant à une configuration *trans*, doit présenter un couplage nettement supérieur à celui observable pour la structure (I) ([4]). L'examen des spectres de ces composés

(effectués sur un appareil HA 100 « Varian ») permet de mettre en évidence deux valeurs distinctes des constantes de couplage éthyléniques : $^3J \sim 16$ Hz et $^3J \sim 11$ Hz. Ce résultat permet donc d'identifier, dans chaque cas le stéréoisomère concerné par application de la relation $^3J_{cis} < {}^3J_{trans}$ (4). Les déplacements chimiques des protons caractéristiques de chaque produit d'addition sont mentionnés dans le tableau I. L'étude des systèmes éthyléniques nous ayant permis d'attribuer les structures *cis* et *trans* à chaque produit d'addition, nous avons décrit chaque système en précisant dans le tableau II les constantes de couplage des protons éthyléniques avec les protons voisins.

TABLEAU I

Adduit	δ (×10⁻⁶) CH_3 >C< CH_3		$-O-CH_2-$		$-O-CH_c-$	$-CH_b=CH_a-CH_2-$		CH_3-
(I *a*)......	1,32	1,32	3,57	3,40	4,70	5,33	5,54	0,92
(II *a*).....	1,33	1,29	3,96	3,44	4,38	5,40	5,74	0,92
(I *b*)......	1,43	1,29	3,92	3,75	4,60	5,30	5,39	0,92
(II *b*).....	1,39	1,29	3,91	3,66	4,23	5,35	5,60	0,92

L'étude des fractions d'addition par chromatographie en phase gazeuse (« Aerograph » 1200-colonne FFAP : 10 %, 2 m, 150° et SE 52 : 5 %, 2 m, 120°) nous a permis de déterminer leur composition. Ainsi, l'addition radicalaire du diméthyl-2.2 dioxolanne-1.3 à l'hexyne-1 conduit à un mélange de 40 % de (I *a*) ($É_{0,1}$ 49°, n_D^{20} 1,4456) et de 60 % de (II *a*) ($É_{0,1}$ 53°, n_D^{20} 1,4414). Dans le cas du diméthyl-2.2 dioxanne-1.3 la fraction de monoaddition est constituée par 45 % de (I *b*) ($É_{0,1}$ 54°, n_D^{20} 1,4628) et de 55 % de (II *b*) ($É_{0,1}$ 58°, n_D^{20} 1,4576).

TABLEAU II

Adduit	J_{ab} (Hz)	J_{bc} (Hz)	J_{a-CH_2} (Hz)
(I *a*)................	11	7,5	7
(II *a*)...............	16	7,5	6,5
(I *b*)................	11	6,5	6,5
(II *b*)...............	15,5	5	6

Lors de la décomposition du peroxyde de di-*t*-butyle (PDTB) dans les alkyl-4 acétals [(2), (3)] nous avons observé la formation de composés carbonylés provenant de l'ouverture des radicaux acétaliques. Dans le cas présent, les produits d'addition traités dans les mêmes conditions ne conduisent pas à des dérivés carbonylés. On peut trouver une explication de ce résultat dans la formation d'un radical allylique, fortement stabilisé :

CH_3 CH_3 C O O C•—CH=CH—C_4H_9 ⟷ CH_3 CH_3 C O O C=CH—CH—C_4H_9

En outre, ces essais permettent de vérifier que dans le milieu réactionnel un des produits d'addition ne conduit pas à son isomère.

Si l'on compare les proportions d'acétals *cis* et *trans* dans les deux fractions d'addition, on constate qu'elles sont très voisines et compte tenu des incertitudes sur les dosages, on ne peut conclure à aucun effet marquant de la taille de l'acétal sur les proportions des produits d'addition isomères.

Par hydrolyse à l'acide tartrique aqueux de chacun des acétals, on obtient, avec un rendement quasi quantitatif, le diol correspondant :

TABLEAU III

	$É_{01}$ (°C)	n_D^{20}
Octène-3 diol-1.2 *cis*	88	1,4584
Octène-3 diol-1.2 *trans*	90	1,4596
Nonène-4 diol-1.3 *cis*	93	1,4612
Nonène-4 diol-1.3 *trans*	94	1,4622

En conclusion, la fixation radicalaire des diméthyl-2.2 dioxolanne-1.3 et diméthyl-2.2 dioxanne-1.3 sur l'hexyne-1 conduit à des acétals éthyléniques isomères *cis* et *trans* facilement séparables par distillation. L'hydrolyse à l'acide tartrique aqueux de chacun des acétals permet d'obtenir le diol insaturé correspondant.

(*) Séance du 11 février 1974.

(1) M. JULIA, *Chemistry of acetylenes*, New York, 1969, p. 335 et références citées; J. M. SURZUR et P. TEISSIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1611; D. K. WEDEGAERTNER, R. M. KOPCHIK et J. A. KAMPMEIER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 6890; J. S. BRADSHAW, R. D. KNUDSEN et W. W. PARISH, *Chem. Comm.*, 1972, p. 1321; P. SINGH, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 836; R. MANTIONE et H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2261; G. AHLGREN, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 1369; E. MONTAUDON, C. GARDRAT et R. LALANDE, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 137.

(2) B. MAILLARD, M. CAZAUX et R. LALANDE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 467.

(3) B. MAILLARD, M. CAZAUX et R. LALANDE (à paraître).

(4) A. A. BOTHNER-BY, *Advances in Magnetic Resonance*, I, Academic Press, 1965, p. 207; M. L. MARTIN et G. I. MARTIN, *Manuel de R. M. N.*, Azoulay, 1971, p. 188.

Université de Bordeaux I,
Laboratoire de Chimie appliquée,
Centre de Recherches Paul Pasca
du C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alkylation des iodoalcènes par les organomagnésiens et les organolithiens, catalysée par les sels de cuivre.* Note (*) de MM. **Jean-F. Normant, Alain Commerçon, Gérard Cahiez** et **Jean Villiéras**, présentée par M. Henri Normant.

Les composés iodovinyliques sont alkylés par les organomagnésiens et les organolithiens dans le THF en présence de quantités catalytiques de sel cuivreux; la réaction a lieu avec rétention de structure, et autorise l'emploi d'organométalliques secondaires et tertiaires.

Ayant proposé récemment [1] une synthèse stéréospécifique de dérivés iodovinyliques du type

$$\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix}I\\H\end{matrix} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix}R'\\R\end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix}I\\H\end{matrix},$$

nous avons étudié leur couplage avec des organomagnésiens ou lithiens. En ce qui concerne l'emploi stœchiométrique de réactifs organométalliques pour ce couplage, les dialkylcuprates de lithium substituent stéréospécifiquement les iodures vinyliques [2], les bromostyrènes [[2], [3]] ou le bromocyclohexène [2]. En conditions catalytiques, la réaction de couplage entre un organomagnésien et un bromure (chlorure) vinylique s'effectue dans de bonnes conditions en présence de sel de Ni (II), coordiné par ailleurs à un ligande [[4], [5]] dont le rôle est prépondérant et influence la stéréosélectivité de la substitution [6].

Les sels de fer catalysent de façon remarquable cette condensation [7] avec une meilleure stéréosélectivité que les sels d'argent [8]. Par contre, la catalyse par les sels de cuivre, très efficace pour le couplage entre un organomagnésien et un halogénure primaire [9] n'a pas retenu l'attention pour le couplage vinyle-alkyle. Elle est cependant très utile en synthèse, comme le montrent nos premiers résultats, résumés dans le tableau suivant :

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix}I\\H\end{matrix} + R''M \xrightarrow[\text{THF}]{\text{Cu(I), 3 \%}} \underset{\mathbf{1}}{\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix}R''\\H\end{matrix}}$$

R	R′	R″	M	t (°C)	Rdt % en **1** [a]
Et	*i* Bu	Me	Li	−78	62
Et	*n* Bu	*n* Bu	Li	−78	78
Et	*n* Bu	*n* Bu	MgBr	0	73,5
Et	*n* Bu	*i* Pr	MgCl	−20	70
Et	*n* Bu	*t* Bu	MgCl	−20	70,5
n Hept	H	*n* Bu	MgBr	−20	73
Et	*n* Bu	Ph	MgCl	−20	0
Et	Me	$Ph-CH_2$	MgCl	−20	53
Et	*n* Bu	$CH_2=CH-CH_2$	MgBr	−20	70
Et	*n* Bu	$CH_2=CH-(CH_2)_2$	MgBr	−20	64
Et	*n* Bu	$(Me)_2C=CH$	MgBr	−20	50 [b]

[a] Pur, isolé après distillation.

[b] Il se forme simultanément 41 % de diméthyl-2.5 hexadiène-2.4.

La réaction, effectuée en milieu THF, est applicable aux organomagnésiens à −20-0°C, et aux organolithiens à −78°C. Le sel cuivreux utilisé peut être CuBr, mais des rendements sensiblement supérieurs (de 6 à 8 %) sont obtenus avec le complexe de Tamura-Kochi [10] (résultats du tableau). La rétention de configuration a été prouvée par comparaison avec des échantillons authentiques préparés par une autre voie [11] sur cinq exemples.

Des essais comparatifs réalisés en opposant l'éthyl-2 iodo-1 hexène-1 Z à deux équivalents d'homocuprate Bu_2CuLi d'une part, et d'hétérocuprate PhSCuBuLi [préparé selon Posner [12]], d'autre part, nous ont donné respectivement 59 et 71 % de condensation. Il est à remarquer que pour R″M = R″Cu préparé stœchiométriquement, la condensation est faible (27 %), ce qui plaide en faveur d'un mécanisme par homocuprate symétrique évoluant en complexe de Cu (III) dans la réaction catalytique.

Nous avions signalé que les vinylcuivres pouvaient être alkylés par les iodoalcanes primaires, et non secondaires ou tertiaires [11], cette lacune peut alors être comblée en transformant le vinylcuivre en iodoalcène (65-75 %) [1], et en l'alkylant selon le schéma décrit ci-dessus, qui représente un mode aisé d'introduction d'une chaîne ramifiée en α (secondaire ou tertiaire) sur un carbone éthylénique. La réactivité des dérivés bromovinyliques est nettement inférieure à celle de leurs homologues iodés.

Mode opératoire général. — Sous atmosphère d'azote et agitation, on ajoute 1,4 équivalent d'organomagnésien ou lithien (1,5 M) préparé dans l'éther ou le THF à une solution 0,6 M d'iodure vinylique (1 équivalent) dans le THF additionnée de sel cuivreux (3 %) à la température indiquée. La coloration évolue jusqu'à une teinte verte. Après agitation (1 h), le milieu est réchauffé à +25° (le test de Gilman est négatif 2 à 3 h après l'addition), puis hydrolysé (HCl 5 N).

(*) Séance du 11 février 1974.

(1) J.-F. Normant et M. Bourgain, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2583.
(2) E. J. Corey et G. H. Posner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3911 et 90, 1968, p. 5615.
(3) G. M. Whitesides, W. F. Fischer, J. S. Filippo, R. W. Bashe et H. O. House, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 4871.
(4) R. J. P. Corriu et J. P. Massé, *Chem. Comm.*, 1972, p. 144.
(5) K. Tamao, K. Sumitani et M. Kumada, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 4376.
(6) K. Tamao, M. Zembayashi, Y. Kiso et M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, 55, 1973, p. C 91.
(7) M. Tamura et J. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 1487.
(8) M. Tamura et J. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 1483.
(8) M. Tamura et J. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 1485.
(10) M. Tamura et J. Kochi, *Synthesis*, 1971, p. 103.
(11) J.-F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit, A. Alexakis et J. Villiéras, *J. Organomet. Chem.*, 40, 1972, p. C 49.
(12) G. H. Posner, C. E. Whitten et J. J. Sterling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p, 7788.

J. N., A. C. et G. C. :
Laboratoire de Chimie des Organoéléments;
J. V. :
Laboratoire de Synthèse organique,
Université Paris VI,
4 place Jussieu,
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Scission de la liaison* C—Si *dans un dérivé allénique polysilicié. Application à la synthèse de composés siliciés fonctionnels* β*-acétyléniques.* Note (*) de M. **Paul Bourgeois** ([1]), présentée par M. Henri Normant.

Le tris (triméthylsilyl)-1.1.4 méthyl-3 butadiène-1.2 a été opposé à divers réactifs électrophiles. D'une manière générale on observe une fixation du groupe électrophile en 3 et élimination du groupement $SiMe_3$ en 1, cette réaction s'accompagnant d'une transposition allénique. Nous synthétisons ainsi des composés siliciés fonctionnels β-acétyléniques.

Il a été montré que les groupements organosiliciés liés à un atome de carbone éthylénique ([2]), acétylénique ([3]) ou allénique ([4]) pouvaient être remplacés avec transposition ou non par des groupements électrophiles. De même on a observé de telles réactions avec des groupements organosiliciés en position allylique ([5]) ou propargylique ([6]).

Ces résultats laissaient prévoir diverses possibilités de substitution avec un dérivé allénique, comportant des groupes $SiMe_3$ à la fois en α et β par rapport à l'insaturation, dont la synthèse a été réalisée récemment au laboratoire; il s'agit du tris (triméthylsilyl)-1.1.4 méthyl-3 butadiène-1.2 ([7]) obtenu directement par action du triméthylchlorosilane et du magnésium en présence de HMPT sur le triméthylsilyl-1 méthyl-3 butène-3 yne-1 ([8]).

$$Me_3SiCH_2-C(Me)=C=C(SiMe_3)-SiMe_3 \quad \text{(I)}$$

$$+MeSO_3H \xrightarrow{-MeSO_3SiMe_3} Me_3SiCH_2-CH(Me)-C\equiv CSiMe_3 \quad \text{(II)}$$

$$+Br_2 \xrightarrow{-Me_3SiBr} \left[Me_3SiCH_2-C(Br)(Me)-C\equiv CSiMe_3\right] \quad \text{(III)}$$

$$+t\,BuC(=O)Cl,\ AlCl_3 \xrightarrow{-Me_3SiCl} Me_3SiCH_2-C(Me)(C(=O)t\,Bu)-C\equiv CSiMe_3 \quad \text{(IV)}$$

$$+ClSO_3SiMe_3 \xrightarrow{-Me_3SiCl} Me_3SiCH_2-C(Me)(SO_3SiMe_3)-C\equiv CSiMe_3 \quad \text{(V)}$$

Nous avons fait réagir sur ce dérivé allénique silicié divers réactifs électrophiles. En particulier, nous avons envisagé l'action d'un acide, du brome, d'un chlorure d'acide

en présence de chlorure d'aluminium et d'un agent de sulfonation. Dans la plupart des cas nous observons une fixation du groupe électrophile sur le carbone en 3 et formation d'un composé acétylénique C-disilicié.

Ainsi nous avons réalisé les réactions (I à V).

D'une manière générale, les rendements sont de l'ordre de 70 %. Notons cependant que dans le cas de la bromation, le composé (III) formé est peu stable et par suite d'une élimination de Me_3SiBr conduit au triméthylsilyl-1 méthyl-3 butène-3 yne-1; il n'a donc pu être obtenu à l'état pur.

En ce qui concerne le composé (V) il faut noter à côté de ce dernier la présence de l'isomère allénique (10 à 15 %).

A notre connaissance, aucun de ces dérivés n'était décrit. Ils ont été identifiés par les techniques physicochimiques : infrarouge, résonance magnétique nucléaire, et par microanalyse élémentaire. Le composé (V), qui constitue un nouvel exemple d'ester sulfonique acétylénique, a été caractérisé également par voie chimique.

Par hydrolyse il conduit à l'acide sulfonique β-acétylénique correspondant qui est un solide, très vraisemblablement sous forme d'hydrate (VI);

$$\underset{\displaystyle |\atop SO_3SiMe_3}{Me_3SiCH_2C(Me)C{\equiv}CSiMe_3} \xrightarrow{H_2O} \left[\underset{\displaystyle |\atop SO_3SiMe_3}{Me_3SiCH_2C(Me)C{\equiv}CSiMe_3}\right] \quad (VI)$$

L'acide (VI) n'a pas été séparé à l'état pur car lors des tentatives de cristallisation on observe la scission du groupement silicié méthylénique, cependant ses sels métalliques ont pu être isolés et identifiés : en effet, en solution dans l'eau (VI) réagit avec les bases et conduit aux sulfonates acétyléniques (VI *a*) et (VI *b*). Le sulfonate (VI *a*) est obtenu lorsqu'on utilise une base faible ($NaHCO_3$); avec une base forte (NaOH), nous isolons le sulfonate (VI *b*) qui correspond à la perte du groupement $SiMe_3$ porté par la triple liaison.

$$(VI)\left\{\begin{array}{ll} \xrightarrow{NaHCO_3} \underset{\displaystyle |\atop SO_3Na}{Me_3SiCH_2C(Me)C{\equiv}CSiMe_3} & (VI\,a) \\ \xrightarrow{NaOH} \underset{\displaystyle |\atop SO_3Na}{Me_3SiCH_2C(Me)C{\equiv}CH} & (VI\,b) \end{array}\right.$$

Des réactions de désilylation de ce type, dans des conditions analogues, ont déjà été observées ([9]).

Ces deux sulfonates ont été caractérisés par leurs sels de *p*-chloro S-benzylisothiouronium.

DISCUSSION. — *A priori* on ne pouvait écarter la possibilité d'une addition du réactif au système allénique, conduisant à un dérivé éthylénique [ce type de réaction intervient en particulier lors de la bromation de certains composés siliciés éthyléniques ([10]) ou acétyléniques ([11])].

Une réaction de substitution semblait plus probable [(2) à (6)]; cependant on ne pouvait prévoir si le groupement $SiMe_3$ éliminé serait en 1 ou en 4. D'une manière univoque, nous observons une désilylation en 1 et ce résultat pourrait être relié à la présence de deux groupements siliciés en cette position [des monodésilylations ont été observées de façon univoque dans le cas de gemdisilyléthylènes (12)].

La fixation du groupement électrophile en 3 et le passage de la forme allénique à la forme acétylénique pourraient procéder selon le mécanisme proposé par Clifford et Kitching pour expliquer des substitutions dans les allènes stanniques (13).

$$(Me_3Si)_2\overset{1}{C}=\overset{2}{C}=\overset{3}{C}(Me)CH_2SiMe_3 \xrightarrow{A^+B^-} Me_3SiC\equiv C-C(Me)(A)-CH_2SiMe_3 + Me_3SiB$$

Partie expérimentale. — Le dérivé trisilicié (I) est placé dans un ballon et nous ajoutons, goutte à goutte, le réactif (14). Les différents produits obtenus sont ensuite isolés par distillation. Leurs principales caractéristiques sont reportées ci-après :

(II) (Rdt 78 %) $É_{30}$ 87-89°; n_D^{20} 1,4457; d_4^{20} 0,8228. Infrarouge (cm^{-1}), ν (C ≡ C) : 2 162. RMN ($\delta \times 10^{-6}$) : CH_2, 0,78; CH_3, 1,20; $SiMe_3$, 0,12 et 0,01. Analyse : calculé %, C 62,26; H 11,32; Si 26,41; trouvé %, C 62,02; H 11,43; Si 25,90.

(IV) (Rdt 60 %) $É_2$ 85-86°; n_D^{20} 1,4570; d_D^{20} 0,864. Infrarouge (cm^{-1}), ν (C ≡ C) : 2 160; ν (C = 0) : 1 700. RMN ($\delta \times 10^{-6}$: CH_2, 1; CH_3, 1,33; $(CH_3)_3$ C, 1,26; $SiMe_3$, 0,10 et 0,08. Analyse : calculé %, C 64,86; H 10,81, Si 18,92; trouvé %, C 63,73; H 10,59; Si 19,07.

(V) (Rdt 70 %) $É_2$ 135-137°; n_D^{20} 1,4632; d_4^{20} 0,9727. Infrarouge (cm^{-1}), ν (C ≡ C) : 2 160. RMN ($\delta \times 10^{-6}$) : CH_2, 1,15; CH_3, 1,65; $SiMe_3$, 0,16 et 0,40. Analyse : calculé %, C 46, 15; H 8,79; S 8,79; Si 23,07; trouvé %, C 45,96; H 8,64; S 8,64, Si 22,84.

Caractérisation de l'acide (VI). — (VI) dans l'eau est neutralisé soit par $HNaCO_3$, soit par NaOH et les solutions obtenues sont traitées par une solution aqueuse de chlorhydrate de S-benzylisothiouronium. Il se forme dans les deux cas un solide qui est essoré, séché, et recristallisé.

Dérivé correspondant au sulfonate (VI *a*) : F 202° ($CH_3CO_2C_2H_5$). Infrarouge (cm^{-1}), ν (C ≡ C) : 2 150. Analyse : calculé %, C 47,34; H 6,70; S 13,08; Si 11,38; trouvé %, C 46,98; H 6,73; S 12,94; Si 11,45.

Dérivé correspondant au sulfonate (VI *b*) : F 165° ($CH_3CO_2C_2H_5$). Infrarouge (cm^{-1}), ν (C ≡ C) : 2 100. Analyse : calculé %, C 45,71; H 5,95; S 15,23; Si 6,61; trouvé %, C 45,61; H 5,81; S 15,32; Si 6,81.

Conclusion. — Divers réactifs électrophiles permettent la scission univoque d'une des liaisons Si — C d'un allène α, α, β-trisilicié et conduisent à des dérivés disiliciés fonctionnels β-acétyléniques, nouveaux.

La présence dans ees derniers de groupements siliciés plus ou moins labiles permet d'envisager la possibilité de nouvelles synthèses.

(*) Séance du 11 février 1974.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Jacqueline Gerval, Équipe de Recherche de M. le Professeur Raymond Calas.

(2) M. Kanazaschi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 28, 1955, p. 44; V. Chvalovsky, *Organometallic Reactions*, E. Becker et M. Tsutsui Ed. (John Wiley and Sons Inc.), III, 1972, p. 206.

(3) L. Birkofer, A. Ritter et H. Uhlembrauch, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 3281; *voir* aussi (9).

(4) P. Bourgeois, G. Merault, N. Duffaut et R. Calas, *J. Organometal Chem.*, 59, 1973, p. 145.

(5) L. H. Sommer, L. J. Tyler et F. C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 1872.

(6) P. Bourgeois et G. Merault, *J. Organometal. Chem.*, 39, 1972, p. C 44.

(7) J. Dunogues, P. Bourgeois, J.-P. Pillot, G. Merault et R. Calas, *J. Organometal. Chem.* (à paraître).

(8) M. D. Stadnichuk et A. A. Petrov, *Zhur. Obshch. Khim.*, 31, 1961, p. 411.

(9) P. Bourgeois et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 22, 1970, p. 89.

(10) L. H. Sommer, G. M. Gobberg, C. E. Buck, C. J. Evans et F. C. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1613.

(11) K. C. Frisch et R. B. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4853.

(12) G. Fritz et J. Grobe, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 309, 1964, p. 98.

(13) W. F. Clifford et N. Kitching, *J. Organometal. Chem.*, 22, 1970, p, 107.

(14) Dans le cas de la bromation, la réaction a été faite à température ambiante et également à $-50°$.

Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire des Composés organiques
du Silicium et de l'Étain
associé au C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Substitution dans les complexes du titanocène. Problèmes de sélectivité et de stéréochimie dynamique.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Leblanc, Claude Moise** et **Tep Bounthakna**, présentée par M. Henri Normant.

Une étude préalable des conditions de monosubtitution sélective des coordinats σ-liés dans les complexes h^5-Cp h^5-Cp′ TiRR′ (R ou R′=OCH_3, O Φ ou C_6H_5) est utilisée pour aborder la stéréochimie dynamique de la substitution sur des substrats h^5-Cp h^5-Cp*′ TiRR′ présentant un repère chiral sur l'un des cycles cyclopentadiényle.

On sait que les réactions de substitution des complexes tétraédriques ont été fort peu étudiées. Or, nous avons signalé récemment la synthèse de divers couples de diastéréoisomères dans la série du titanocène ([1]). Ces composés présentent tous un centre chiral sur l'atome de titane et sont des substrats appropriés pour étudier la stéréochimie dynamique des réactions de substitution dans un complexe pseudo-tétraédrique.

Ces substrats portent obligatoirement deux coordinats σ-liés différents sur l'atome de titane et il était indispensable d'établir au départ les conditions de sélectivité de la réaction de substitution utilisée. Nous avons étudié plus particulièrement la réaction de substitution des coordinats R, OR ou O Φ par un atome de chlore sous l'action de l'acide chlorhydrique en solution benzénique.

h^5-Cp_2TiR_2 **1** h^5-Cp_2TiRR' **2** h^5-$Cp_2Ti(Cl)C_6H_5$ **3**

Au départ des structures **1** (R = C_6H_5 ou o-$CH_3C_6H_4O$) on peut substituer sélectivement un seul groupe R par un atome de chlore par addition lente de la solution acide et contrôle de la réaction par CCM.

Il est également possible de faire une monosubstitution sur les dérivés **2** mais dans ce cas, il apparaît une sélectivité très nette.

Le complexe **2** *a*, F 150°C (R = C_6H_5 ; R′ = o-$CH_3C_6H_4O$) obtenu par condensation de l'orthocrésol sur **3**, conduit à h^5-$Cp_2Ti(Cl)OC_6H_4CH_3$; le complexe **2** *b*, F 80°C (R = C_6H_5 ; R′ = OCH_3), obtenu par action du méthylate de sodium sur **3** conduit à h^5-$Cp_2Ti(Cl)C_6H_5$.

Il apparaît donc que, pour la réaction considérée, la facilité d'élimination décroit dans l'ordre $-OCH_3 > -C_6H_5 > -o\text{-}CH_3C_6H_4O-$.

Le complexe **4** conduit à deux diastéréoisomères **5** (R = $-OC_6H_4CH_3$) après condensation sur l'orthocrésol ([1]) mais la présence du reste phénoxy diminue la mobilité du deuxième atome de chlore et ces diastéréoisomères apparaissent inertes vis-à-vis de C_6H_5MgX ou du méthylate de sodium.

h^5-Cp h^5-Cp′ $TiCl_2$ **4** h^5-Cp h^5-Cp′ TiClR **5**

h^5-Cp = h^5-C_5H_5 ; h^5-Cp′ = h^5-$C_5H_4\overset{*}{C}HCH_3C_6H_5$

Le même complexe **4** réagit sur le chlorure de phénylmagnésium pour conduire aux deux diastéréoisomères **5** (R = C_6H_5) en proportions sensiblement équivalentes. Un seul

diastéréoisomère a pu être obtenu sous forme cristallisée (F 112°C). Si on oppose à ce stade le méthylate de sodium aux deux formes on observe dans ce cas une réaction de substitution, mais la réaction entraîne une racémisation et il nous a été impossible de séparer les deux complexes alcoyloxylés formés. Nous avons par contre obtenu un résultat décisif en utilisant des substrats stabilisés par un coordinat C_6F_5.

Les deux diastéréoisomères **5** *a* (F 163°C) et **5** *b* (huile) ($R = C_6F_5$) sont obtenus par action du bromure de pentafluorophénylmagnésium sur **4** (à coté de traces de dérivés bromés formés par un échange d'halogène). Au départ de chacun de ces diastéréoisomères on peut réaliser les transformations indiquées ci-dessous. Si le premier stade de la transformation est effectué par le méthylate en milieu benzénique les deux dérivés méthoxylés **6** α et **6** β se forment dans les deux cas en quantité sensiblement équivalente. Mais en utilisant le méthanol comme solvant, l'un des isomères méthoxylés apparaît en quantité prépondérante :

$$\mathbf{5}\,a \xrightarrow{\text{MeONa}} h^5\text{-Cp}\,h^5\text{-Cp}'\,\text{Ti(OMe)}\,C_6F_5 \begin{cases} \mathbf{6}\,\alpha\ \text{Maj.} \xrightarrow{\text{HCl}} \mathbf{5}\,b \\ + \\ \mathbf{6}\,\beta\ \text{min.} \end{cases}$$

$$\mathbf{5}\,b \xrightarrow{\text{MeONa}} h^5\text{-Cp}\,h^5\text{-Cp}'\,\text{Ti(OMe)}\,C_6F_5 \begin{cases} \mathbf{6}\,\alpha\ \text{min.} \\ + \\ \mathbf{6}\,\beta\ \text{Maj.} \xrightarrow{\text{HCl}} \mathbf{5}\,a \end{cases}$$

Ces deux isomères **6** α et **6** β sont suffisamment stables pour autoriser une séparation par chromatographie sur couche mince. Les caractéristiques RMN des composés **5** *a*, **5** *b*, **6** α et **6** β sont indiquées au tableau.

TABLEAU

Composé (a)		Cp (b) (s)	−CH (q)	$-CH_3$ (d)	$-OCH_3$ (s)
$R = -C_6H_5$	**5** *a* (F 112°C)...........	5,98	4,05	1,35	–
	5 *b* (huile)................	6,12	3,95	1,47	–
$R = -C_6F_5$	**5** *a* (F 163°C)...........	6,20	4,33	1,39	–
	5 *b* (huile)................	6,37	4,23	1,42	–
	6 α (huile................	6,06	3,67	1,41	4,36
	6 β (huile)................	5,99	3,68	1,32	4,37

(a) Spectres relevés dans $CDCl_3$: $\delta \times 10^6$ par rapport au TMS. *s* : singulet; *q* : quartet; *d* : doublet.

(b) Anneau cyclopentadiénique non substitué.

(c) Les spectres de **5** *a* et **5** *b* (préparés à partir de $MgBrC_6F_5$) montrent respectivement un pic situé à $\delta = 6,26$ et $\delta = 6,42$ dû à la présence dans l'échantillon étudié du dérivé bromé correspondant.

Les transformations réalisées indiquent que, pour les cycles de transformation :

$$\mathbf{5}\,a \to \mathbf{6}\alpha \to \mathbf{5}\,b$$

et

$$\mathbf{5}\,b \to \mathbf{6}\beta \to \mathbf{5}\,a$$

la deuxième étape est stéréospécifique et que ces cycles entraînent une inversion de configuration au niveau de l'atome de titane chiral. Mais il est actuellement impossible de préciser l'étape responsable de cette inversion. Nous recherchons actuellement des séries où les substrats **5** *a* et **6** α (ou **5** *b* et **6** α) pourraient être obtenus sous formes cristallisées pour autoriser une détermination de configuration relative par cristallographie.

(*) Séance du 11 février 1974.

(1) F. Le Moigne, A. Dormond, J. C. Leblanc, C. Moise et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 54, 1973, p. C 13.

Laboratoire de Polarographie organique
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences Gabriel,
6, *boulevard Gabriel,*
21000 *Dijon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des réactifs nucléophiles sur des dérivés de la bicyclo-*(3.2.1) *octène-*3 *one-*2. *Réduction par les ions thiolates de la bromo-*3 *bicyclo-*(3.2.1) *octène-*3 *one-*2. Note (*) de MM. **Bernard Cheminat** et **Bernard Mège**, présentée par M. Ivan Peychès.

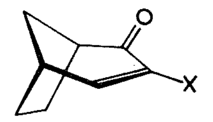
L'action des ions méthanethiolate MeS^- sur la bromo-3 bicyclo-(3.2.1) octène-3 one-2 conduit, d'une part à des produits de réduction, la bicyclo-(3.2.1) octène-3 one-2 et les méthylthio-4 bicyclo-(3.2.1) octanones-2 *exo* et *endo*, d'autre part à un produit de substitution, la méthylthio-3 bicyclo-(3.2.1) octène-3 one-2, et, enfin, à un produit secondaire, l'*exo*-diméthylthio-2.4 bicyclo-(3.2.1) octène-2.

Le même substrat, soumis à l'action des ions terbutanethiolate *t* BuS^-, donne exclusivement les produits réduits.

Dans aucun des cas, on n'isole de produit de simple addition.

Il a déjà été mentionné [(1), (2), (3)] que les halogénures vinyliques activés du type $R_1R_2C{=}CXY$ (X = halogène; Y = fonction activante) peuvent, sous l'action des ions thiolate, donner naissance, à côté des produits d'addition, à des produits de réduction ou de substitution. Dans le cadre de l'étude de la réactivité de la bicyclo-(3.2.1) octène-3 one-2 (I_a) et de ses dérivés [(4), (5)], nous avons envisagé l'action des nucléophiles sulfurés sur la bromo-3 bicyclo-(3.2.1) octène-3 one-2 (I_b).

Nous présentons ici nos premiers résultats, qui concernent les réactions des ions MeS^- et *t* BuS^- sur ce substrat.



(I)

Nomenclature : *a* *b*
X : H Br

Action des ions MeS^- sur (I_b). — Soumise à l'action de MeSNa (0,5 M) en présence de MeSH (1 M) (6), dans l'éthanol absolu à 25°, pendant 24 h, l'énone (I_b) (0,5 M) conduit à un mélange dont la composition est déterminée par CPV (tableau).

Tableau

Réactif.........	(I_b)	(I_a)	(II)	(III)	(IV)	(V)
MeS^- (MeSH)...	0	15	~ 0	40	30	15
t BuS^- (*t* BuSH).	0	10	15	75	0	0

La séparation de ce mélange, par CPV préparative, permet d'isoler, à défaut de produit d'addition simple :

1° Du disulfure de méthyle MeS-SMe.

2° Des produits de réduction :

— la bicyclo-(3.2.1) octène-3 one-2 (I_a);

— l'*exo*-méthylthio-4 bicyclo-(3.2.1) octanone-2 (II_c) (traces);

— l'*endo*-méthylthio-4 bicyclo-(3.2.1) octanone-2 (III_c).

Les sulfures (II_c) et (III_c) ont déjà été préparés par addition de MeSH ou de MeS^- sur (I_a) ([5]).

3° Un produit de substitution, la méthylthio-3 bicyclo-(3.2.1) octène-3 one-2 (IV_c), que l'on peut aussi obtenir à partir de l'*exo*-époxy-3.4 bicyclo-(3.2.1) octanone-2 ([4]).

4° Un composé ne contenant pas d'oxygène (analyse élémentaire), que nous avons identifié comme étant l'*exo*-diméthylthio-2.4 bicyclo-(3.2.1) octène-2 (V_c) :

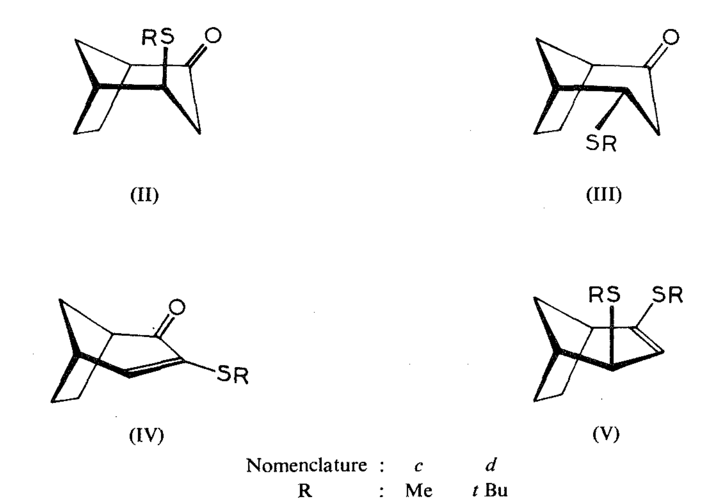
Infrarouge (CCl_4) : 1 612 cm^{-1} (C=C).

RMN (CCl_4) :

— H_3 : doublet élargi, $\delta = 4{,}77.10^{-6}$; $J(H_3\text{-}H_4) = 4{,}0$ Hz.

— H_4 : doublet dédoublé, $\delta = 3{,}07.10^{-6}$; $J(H_4\text{-}H_3) = 4{,}0$ Hz, $J(H_4\text{-}H_5) = 2{,}1$ Hz.

Les valeurs observées pour les constantes de couplage permettent de lui attribuer la structure *exo* ([7]).



(II) (III)

(IV) (V)

Nomenclature : *c* *d*
R : Me *t* Bu

Action des ions *t* BuS^- sur (I_b). — Le traitement de (I_b), dans les mêmes conditions, par le couple *t* BuS^--*t* BuSH, conduit exclusivement aux produits de réduction (I_a), (II_d) et (III_d) ([5]), accompagnés de disulfure de terbutyle (tableau).

Remarque. — Lorsqu'on emploie une quantité moindre de thiol libre, on constate, dans les deux cas, que les pourcentages des sulfures (II) et (III) diminuent. A la limite, et dans le cas de la réaction avec *t* BuS^-, l'utilisation de 0,5 M de thiol, au lieu de 1 M, conduit à la formation du seul produit (I_a), ce qui constitue d'ailleurs une méthode intéressante pour obtenir ce substrat.

Le premier formé des produits de réduction est donc (I_a), qui réagit ensuite avec le thiol en excès pour donner les sulfures (II) et (III) ([5]).

INTERPRÉTATION DE LA FORMATION DE (V_c). — Nous avons pu observer l'apparition, en faible quantité, de (V_c) lorsque les sulfures (II_c) ou (III_c) sont soumis à l'action prolongée de MeS^- ou de MeSH. Ce résultat montre que (V_c) se forme par un processus d'addition-déshydratation faisant intervenir les hémithiocétals (VI_c) et (VII_c).

(VI_c) (VII_c) (VIII_c)

D'autres cas de déshydratation d'hémithiocétals ont été signalés ([8]).

Le produit de déshydratation (VIII_c) *endo* (non isolé) doit évoluer, en présence des nucléophiles du milieu, vers son isomère (V_c), ce qui confirme que la configuration *exo* est privilégiée pour ce type de dérivés ([9]).

Remarquons que l'obtention de (VI_c) à partir de (II_c) pourrait être rendue difficile par l'existence d'une interaction-1.3 entre le substituant SMe *exo* et le nucléophile se présentant dans l'espace *exo*; cette interaction est cependant affaiblie grâce à l'effet réflexe qui tend à éloigner de l'espace *exo* le groupe SMe dans (II_c). Une constatation très semblable a été faite dans le cas de dérivés de la cédranone-9, qui possède un groupe Me dans la même position ([10]).

CONCLUSIONS. — Il ressort de ces premiers résultats que *t* BuS^- est, en l'occurence, un agent de réduction préférable à MeS^-, ce qui peut éventuellement s'expliquer par leur différence de nucléophilie.

Mais, pour généraliser et justifier cette conclusion, nous nous proposons d'étudier maintenant les mécanismes responsables de la formation des produits de réduction et de substitution.

(*) Séance du 11 février 1974.

(1) M. VERNY et R. VESSIÈRE, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 263.

(2) M. VERNY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1946.

(3) S. DUCHER et A. MICHET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1037.

(4) B. CHEMINAT et B. MÈGE, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 587.

(5) B. CHEMINAT et B. MÈGE, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 303.

(6) Il est nécessaire d'utiliser un excès de thiol afin d'éviter la formation d'ions EtO^- à partir du solvant EtOH.

(7) C. W. JEFFORD et K. C. RAMEY, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 2927; C. W. JEFFORD, J. GUNSHER et K. C. RAMEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4384; W. HERZ et G. CAPLE, *Ibid.*, 84, 1962, p. 3517.

(8) E. CAMPAIGNE, *Organic Sulfur Compounds* (N. KHARASCH), Pergamon Press, 1, 1961, chap. 14, p. 138-140; M. BRINK et E. LARSSON, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 1747.

(9) P. BRUN et B. WAEGELL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 769.

(10) W. WOJNAROWSKI et G. OURISSON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 219.

Groupe de Recherches de Chimie organique I,
École Nationale Supérieure de Chimie,
71, *boulevard Côte-Blatin,*
63000 *Clermont-Ferrand.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Conductivité électrique des lames minces de cobalt-phosphore obtenues par oxydoréduction en phase liquide.* Note (*) de MM. **Jean Fléchon** et **André Warin**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la conductivité électrique permet d'interpréter les réactions en phase solide consécutives à un apport d'énergie thermique dans un matériau dont l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint : tels les alliages obtenus par trempe ultra-rapide, les lames minces provenant d'une évaporation thermique sur support froid ou les dépôts chimiques de métaux [(1), (2), (3)].

Nous examinons des films dont la nature est un mélange de cobalt et de phosphore et où ne règne qu'un ordre local.

Ils sont placés sous vide de 10^{-6} mm de mercure, afin d'éviter l'oxydation des dépôts à des températures s'échelonnant de l'ambiante à 450°C.

La variation rapide de la conductivité est suivie à l'aide d'un pyromètre potentiomètre enregistreur « Speedomax Meci ». Le pont de Wheatstone permet des mesures ponctuelles plus soignées.

L'accroissement de la conductivité électrique des lames minces est fonction de la migration d'atomes diffusés, du départ de gaz, des germinations, croissance et séparation des phases.

Les modifications structurales seront caractérisées par deux types de traitements :

— recuits isochrones à température variable (4);

— transformation isotherme irréversible de la résistance après une stabilisation convenable.

a. La première méthode est appliquée à deux lames d'épaisseur 1 280 et 1 050 Å, contenant 6 % de phosphore en masse (*fig.* 1).

La montée en température est linéairement liée au temps.

Si $t < 210$°C : la conductivité augmente quelle que soit l'épaisseur du film et ceci d'autant plus qu'elle est importante.

Si $t > 210$°C : L'épaisseur e joue un rôle essentiel sur l'allure des phénomènes observés.

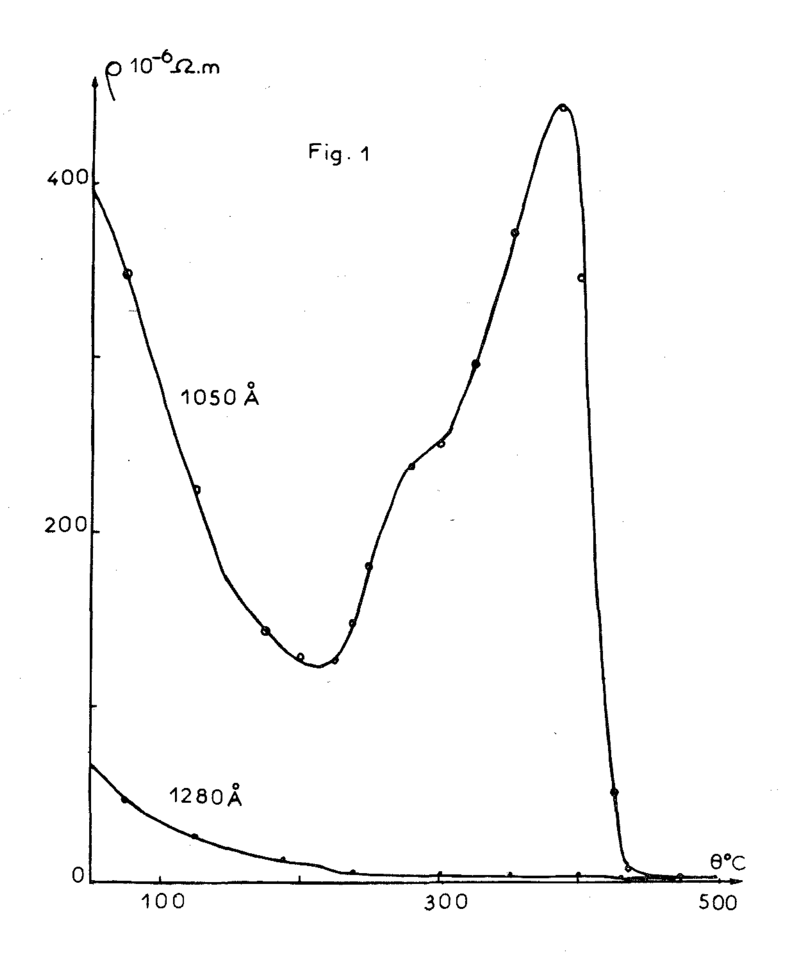
Premier cas : $e > 1\,100$ Å, l'organisation structurale se poursuit, la conductivité augmente. La courbe présente deux tangents inflexionnelles à 230 et 380°C. Le premier point caractérise l'apparition du cobalt, le second celle du phosphure de cobalt.

TABLEAU

T (°C)	385	480
Épaisseur (Å)	$\rho . 10^{-6}\ \Omega . m$	
1 280	1,9	0,78
1 050	446	0,79

Deuxième cas : $e < 1\,100$ Å, jusqu'à 380°C, une brusque montée de la résistance se produit en deux temps. Le premier étant associé à un comportement semi-conducteur du matériau : le coefficient de température K_θ étant négatif, le second souligne un passage à une conductivité électronique K_θ positif, qui ne semble pas avoir été observé sur les NiP.

Au-delà de 380°C, la résistance chute brusquement sur un intervalle inférieur à 50°C et atteint des valeurs compatibles avec celles observées sur le film le plus épais, soit pour les résistivités (tableau).

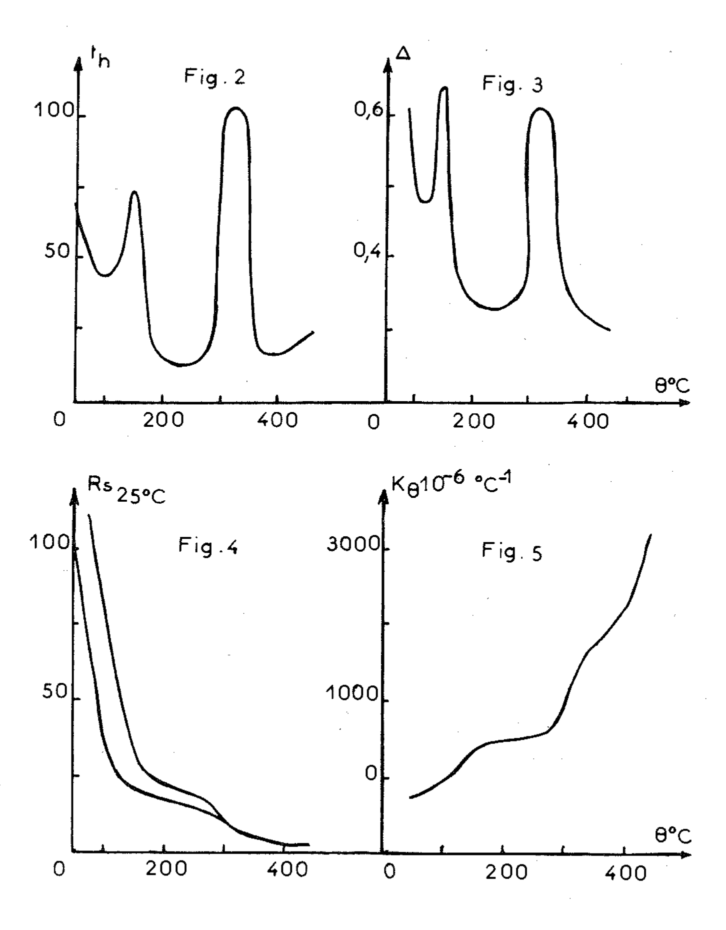


L'origine de ce comportement particulier pourrait être l'apparition de microcristaux de cobalt, lorsque la température varie de 200 à 300°C, le phosphore de la matrice, isolant les domaines riches en cobalt, réduit la conductivité.

L'étude structurale aux rayons X ([5]) conduite sur des poudres de même composition révèle en effet la présence des raies du cobalt, le métalloïde n'est pas vu, son facteur de diffusion étant très inférieur à celui du métal.

De 300 à 380°C, la cristallisation du phosphure de cobalt, augmente encore la résistivité, alors qu'au-delà de 380°C, la coalescence de microcristaux provoque la ségrégation du cobalt et la conductivité croît. Elle peut devenir 600 fois plus importante mais demeure très largement inférieure à celle du cobalt pur soit environ 12 fois [$\rho_{co} = 6{,}24.10^{-8}\,\Omega.\text{m}$; (7); $\rho_{film} = 79.10^{-8}\,\Omega.\text{m}$].

Lorsque l'épaisseur des films est supérieure à 1 100 Å, les domaines métalliques conducteurs ne sont pas isolés et le caractère semi-conducteur n'apparaît plus.



b. La transformation isotherme ne commence qu'à partir du moment où l'équilibre thermique du matériau est atteint. Si le coefficient de température du film est positif, chaque recuit s'accompagne d'une légère augmentation suivie d'une brusque diminution de la résistance. Cette évolution résulte de la juxtaposition de deux effets, l'un réversible qui augmente la résistance par l'intervention du coefficient de température lorsque l'échantillon froid se met en équilibre thermique, l'autre irréversible qui traduit l'orga-

nisation structurale isotherme du matériau, phénomène qui augmente sa conductivité. Si K_θ est négatif, ces deux effets s'ajoutent pendant la mise en température.

Dans une première étape, nous procédons à des recuits isothermes sur des lames d'épaisseur identique et situées dans le domaine $e > 1\,100$ Å.

L'évolution des lames minces est caractérisée par différents paramètres, définis lors des cycles thermiques sur chaque recuit.

Si : t_{S1} est le temps de stabilisation de la résistance, R_{S1} a une température donnée θ_1.

Δ le degré d'avancement de l'évolution de la structure caractérisé par

$$\Delta = \frac{R_{S1} - R_{S2}}{R_{S2}}.$$

$R_{S(25°C)}$ la résistance stabilisée à 25°C après une transformation isotherme irréversible à θ°C.

K_θ le coefficient de température entre la température ambiante et la température de recuit.

Portons en fonction de θ les valeurs correspondantes de : t_S (*fig.* 2); Δ (*fig.* 3); $R_{S(25°C)}$ (*fig.* 4); K_θ (*fig.* 5).

Ces courbes présentent toutes des caractères communs.

Elles suggèrent l'existence de deux transformations différentes, l'une aux environs de 150°C, l'autre vers 350°C, toutes deux ayant une limite commune soit 250°C.

A 250°C, les faibles valeurs du coefficient de température, et la rapide décroissance de la résistance indiquent que le dépôt subit peu de modifications structurales, sinon un dégazage de la substance, comparable à celui des lames minces de nickel-phosphore [6], le cobalt commençant à cristalliser vers 200°C phénomène suivi aux rayons X.

Au-delà de 250°C, l'apparition des raies caractéristiques de phosphure de cobalt Co_2P et l'accentuation des raies de cobalt s'accompagnent d'une croissance des paramètres K_θ, Δ et t_S. Une étude est en cours pour interpréter le comportement des lames les plus minces.

(*) Séance du 18 février 1974.

(1) J. Dixmier, *Thèse*, Orsay, 1969.
(2) A. W. Goldenstein, *J. Electrochem Soc.*, 1957, p. 104.
(3) P. Marton et M. Schlesinger, *J. Phys. Chim. Solids*, 29, 1968, p. 188.
(4) A. C. Damask et G. J. Dienes, *Points defects in metals*, 1963.
(5) A. Warin, *Thèse 3e cycle*, 1973.
(6) J. Fléchon, F. Machizaud et G. Marchal, *Comptes rendus*, 274, série B, 1972, p. 274.
(7) *Handbook of Chemistry and Physics*, 53 rd, 1972, F. 145.

Laboratoire
de Physique des Dépôts métalliques,
Université de Nancy I,
54000 *Nancy*.

PHYSICOCHIMIE. — *Étude de la sursaturation et de la surfusion de solutions aqueuses de* NH_4Cl *d'un volume de quelques centimètres cubes.* Note (*) de Mme **Danièle Clausse,** transmise par M. Adolphe Pacault.

L'étude de la métastabilité de solutions aqueuses de NH_4Cl de quelques centimètres cubes de volume révèle l'influence de différents paramètres (temps, cycles successifs de refroidissement-réchauffement) sur le degré de métastabilité observé.

Cette étude a été effectuée sur des solutions aqueuses de NH_4Cl placées dans des ampoules de verre dont le volume est de l'ordre de 3 cm^3 (1).

Si l'on refroidit régulièrement à raison de 1°C/mn environ un échantillon de fraction molaire x, on observe deux changements d'état : le premier correspond à la précipitation de l'une des deux phases (glace ou sel); le second qui se produit à une température inférieure à la température eutectique, est dû à la prise en masse de l'échantillon.

En raison de la complexité des phénomènes observés, nous nous bornerons à rapporter dans cette Note, les résultats généraux relatifs à l'influence du temps de conservation des échantillons à la température ambiante et du nombre de cycles de refroidissement-réchauffement sur les degrés de métastabilité observés. Dans un article plus approfondi nous effectuerons une analyse plus détaillée des phénomènes observés.

L'expérience montre que l'on doit distinguer les deux domaines de concentration suivants :

$x < 0,08$: on observe tout d'abord la précipitation de cristaux de glace;

$x > 0,08$: ce sont les cristaux de sel qui précipitent en premier.

INFLUENCE DU TEMPS DE CONSERVATION SUR LE DEGRÉ DE SURSATURATION ($x > 0,08$). — Une analyse statistique des températures de rupture de sursaturation observées pour différents temps t de conservation, sur plusieurs échantillons de même concentration, fournit les histogrammes rapportés sur la figure 1.

L'examen de ces derniers conduit aux conclusions suivantes :

— Pour $t = 2$ h et $t = 150$ jours, on observe deux températures plus probables de rupture de sursaturation qui se situent vers $-3,5$ et $-31,5$°C.

— Pour un temps intermédiaire $t = 8$ jours, par exemple, on observe un histogramme sans maximum net.

— Pour $t > 150$ jours, $t = 1$ an par exemple, on observe qu'il n'y a pas de déplacement sensible de la température plus probable de rupture de sursaturation par rapport à celle observée pour $t = 150$ jours.

Sur le diagramme de phases des solutions aqueuses de NH_4Cl nous avons rapporté les températures plus probables de rupture de sursaturation observées sur des échantillons de différentes concentrations (*fig.* 2).

On constate que ces températures définissent deux courbes d'hypersolubilité distinctes Σ_c et Σ' dont l'allure rappelle celle de la courbe de solubilité Σ_e du diagramme de phases du binaire (2); les degrés de métastabilité correspondant à Σ_c et Σ' sont respectivement de l'ordre de 17 et 42°C.

INFLUENCE DU NOMBRE *n* DE CYCLES DE REFROIDISSEMENT-RÉCHAUFFEMENT SUR LE DEGRÉ DE SURSATURATION. — Les échantillons sont refroidis à raison de 1°C/mn environ jusqu'à ce que leur prise en masse totale se soit produite; ils sont ensuite réchauffés jusqu'à la température ambiante. Le même cycle est répété toutes les 24 h environ.

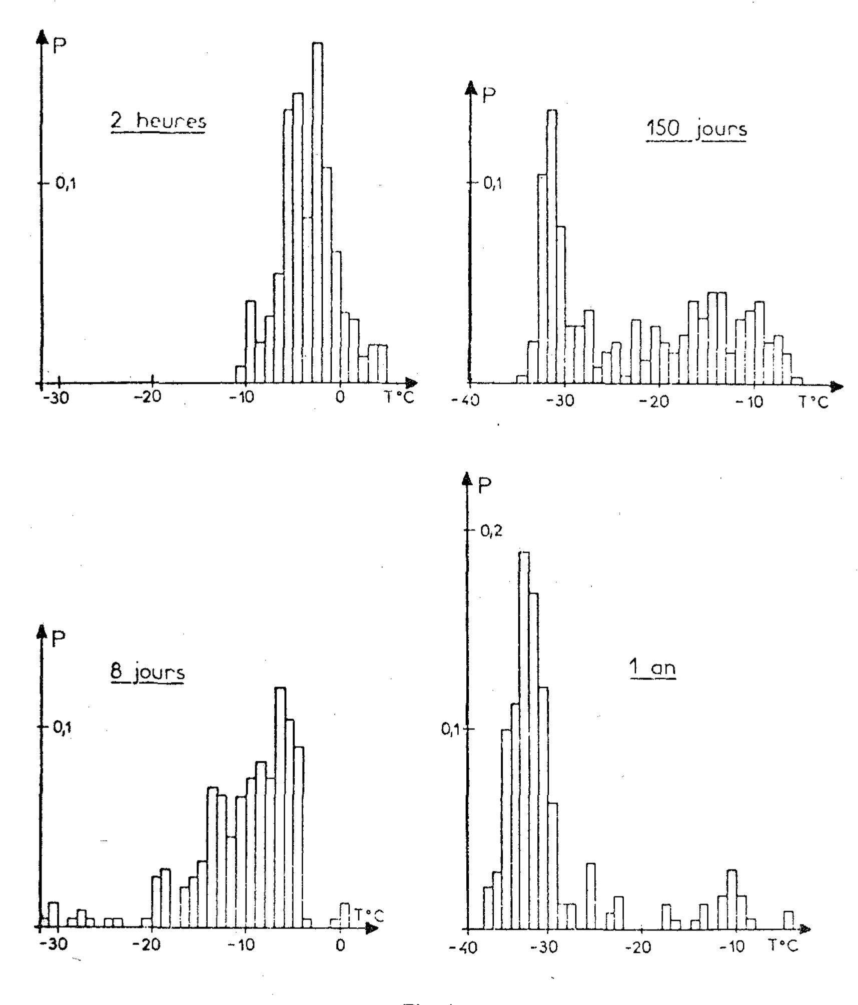


Fig. 1

L'expérience montre que l'influence de *n* se traduit différemment suivant le temps *t* de conservation des échantillons à la température ambiante et précédant le premier cycle.

A titre d'exemple, pour $t = 2$ h, on a vu que l'on obtient au premier refroidissement la courbe d'hypersolubilité Σ_c. Au cours des cycles qui suivent, on observe un abaissement des températures de cristallisation de sorte qu'en fin d'évolution on obtient des températures plus probables de rupture de sursaturation qui définissent correctement une courbe

d'hypersolubilité Σ'' (*fig.* 3) à laquelle correspondent des degrés de sursaturation de 32°C environ.

INFLUENCE DE t ET DE n SUR LA TEMPÉRATURE PLUS PROBABLE DE PRISE EN MASSE DES ÉCHANTILLONS CONTENANT DES CRISTAUX DE SEL. — Cette étude conduit à des conclusions analogues.

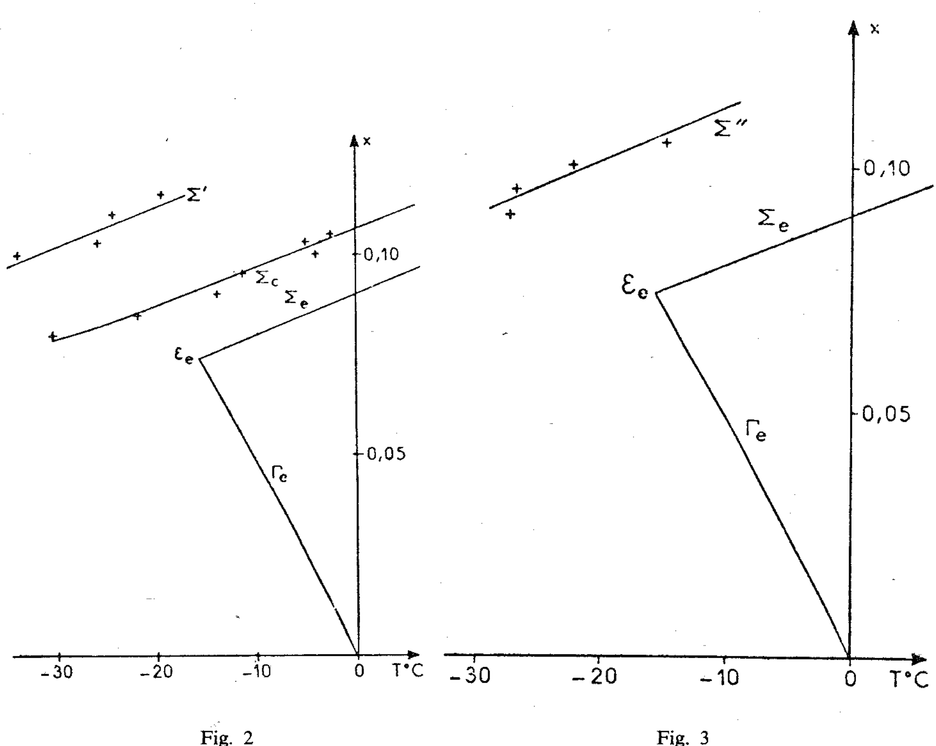


Fig. 2

Fig. 3

INFLUENCE DE t SUR LA RUPTURE DE SURFUSION ($x < 0,08$). — Les temps mis en jeu sont plus faibles que ceux signalés dans l'étude précédente. Sur le diagramme de phases (*fig.* 4), nous avons rapporté les températures plus probables observées aux temps $t = 20$ mn et $t = 2$ h.

Pour $t = 2$ h, on constate que les températures plus probables définissent correctement une courbe d'hypercongélation Γ_c à laquelle correspondent des degrés de surfusion de l'ordre de 12,5°C ([2]).

Pour $t > 2$ h, on n'observe pratiquement pas d'augmentation du degré de surfusion le plus probable.

Pour $t = 20$ mn et $x < 0,05$ les degrés de surfusion sont peu différents de ceux que l'on observe pour l'eau pure.

INFLUENCE DU NOMBRE n DE CYCLES SUCCESSIFS DE REFROIDISSEMENT-RÉCHAUFFEMENT SUR LA RUPTURE DE LA SURFUSION. — En raison des temps mis en jeu, les cycles sont effectués en suivant.

Pour des échantillons qui ont été conservés pendant le temps t à la température ambiante, on constate par exemple que :

pour $t = 20$ mn, on observe en fin d'évolution des températures plus probables qui se placent correctement au voisinage de la courbe d'hypercongélation Γ_c;

pour $t = 2$ h, il n'y a pas d'influence marquée de n.

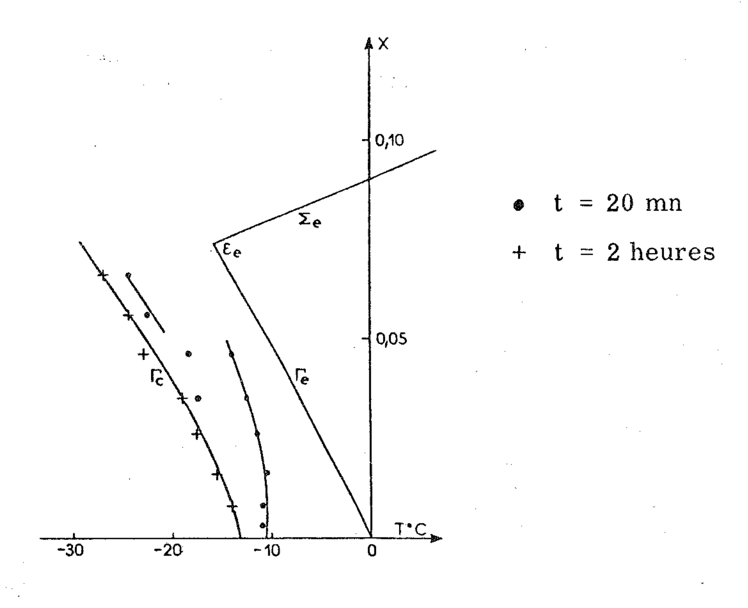


Fig. 4

INFLUENCE DES PARAMÈTRES t ET n SUR LA PRISE EN MASSE DES ÉCHANTILLONS CONTENANT DES CRISTAUX DE GLACE. — Ici encore on aboutit schématiquement à des conclusions analogues.

(*) Séance du 11 février 1974.

(1) D. CLAUSSE, *Thèse Doctorat d'État*, Pau, 1972.

(2) C. LAFARGUE, L. BABIN, P. XANS, D. CLAUSSE et M. LÈRE-PORTE, *Comptes rendus*, 277, série B, 1973, p. 245.

Laboratoire de Thermodynamique
et Physique moléculaire,
Institut Universitaire de Recherche scientifique,
B. P. n° 290,
avenue Philippon,
64016 *Pau.*

CATALYSE. — *Influence de la non-stœchiométrie du spinelle* Co_3O_4 *sur ses propriétés catalytiques et électriques.* Note (*) de MM. **Louis-René Le Coustumer, Alain d'Huysser** et **Jean-Pierre Bonnelle,** présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude cinétique de l'oxydation du méthane catalysée par l'oxyde de cobalt Co_3O_4 (1) suggère que la première étape de la réaction catalytique est l'attaque d'oxygène présent à la surface du catalyseur par une molécule de méthane. Grâce à des mesures de non-stœchiométrie et de conductivité on montre que cette réaction met en jeu les défauts du solide.

Les échantillons de Co_3O_4 sont prélevés sur une même préparation, obtenue par décomposition thermique à 400 °C d'un carbonate de cobalt. Pour modifier les propriétés catalytiques de ces différents échantillons, ils sont traités sous oxygène à une température supérieure à 450 °C pendant 17 h, puis trempés à la température ambiante.

Les activités catalytiques sont mesurées à 440 °C sous 0,96 et 4.10^{-2} atm. respectivement pour l'oxygène et le méthane. Les caractéristiques cinétiques : ordre, énergie d'activation restent sensiblement les mêmes que celles obtenues précédemment par Beaufils et coll. (2). Dans ces conditions, on observe une chute de l'activité intrinsèque avec la température de frittage qui peut avoir plusieurs causes, entre autres :

— une modification éventuelle des faces cristallines exposées ;
— une modification de la réactivité des sites.

Bien que plusieurs auteurs [(3), (4), (5)] aient montré que l'oxyde de cobalt est sur-stœchiométrique en oxygène et par-là même, semiconducteur de type *p*, jusqu'à présent, l'influence de ce facteur sur la réactivité des sites a été peu étudiée. Nous avons donc effectué des mesures de l'écart à la stœchiométrie. Le solide étant d'abord mis dans l'état de référence nécessaire à la mesure de l'activité (2), nous l'avons ensuite réduit par des traitements alternés, hydrogène-vide (10^{-4} Torr), jusqu'à poids constant. La perte de poids nous a permis de déterminer ε : défaut de métal correspondant à la formule générale $Co_{3-\varepsilon}O_4$. Cette variation de ε avec la température de frittage est comparable à celle obtenue par R. Proynova (3).

Des mesures de conductivité ont été également réalisées sous courant d'oxygène à la température de mesure de l'activité catalytique.

Le tableau résume tous les résultats obtenus.

TABLEAU

T °C	Aire spécifique m^2/g	$\varepsilon \times 10^2$	Activité moles $CO_2/h \times m^2 \times 10^2$ à 440 °C	Conductivité $\Omega^{-1} \times cm^{-1} \times 10^2$ à 440 °C
450	28	9,3	1,40	4,45
500	24,5	7,7	1,03	3,30
570	7	5	0,46	2,76
620	9	4,6	—	3,30
700	2,7	3,7	0,402	2,34

DISCUSSION. — Pour compenser la charge des anions oxygène excédentaires que nous supposerons sous la forme O^{2-}, espèce la plus probable à haute température, il faut augmenter la charge des cations situés dans les sites tétraédriques du réseau spinelle qui passe de + 2 à + 3. Les deux formulations suivantes sont possibles :

$$Co^{2+}_{1-3\varepsilon}\, Co^{3+}_{2\varepsilon}\, \square_{\varepsilon}\, [Co^{3+}_{2}]\, O^{2-}_{4}$$

ou

$$Co^{2+}_{1-3\varepsilon}\, Co^{3+}_{3\varepsilon}\, [Co^{3+}_{2-\varepsilon}\, \square_{\varepsilon}]\, O^{2-}_{4}.$$

Les cations entre crochets sont dans des sites octaédriques, les autres dans des sites tétraédriques, conformément à la notation de Barth et Posnjak [6].

□ caractérise une vacance cationique.

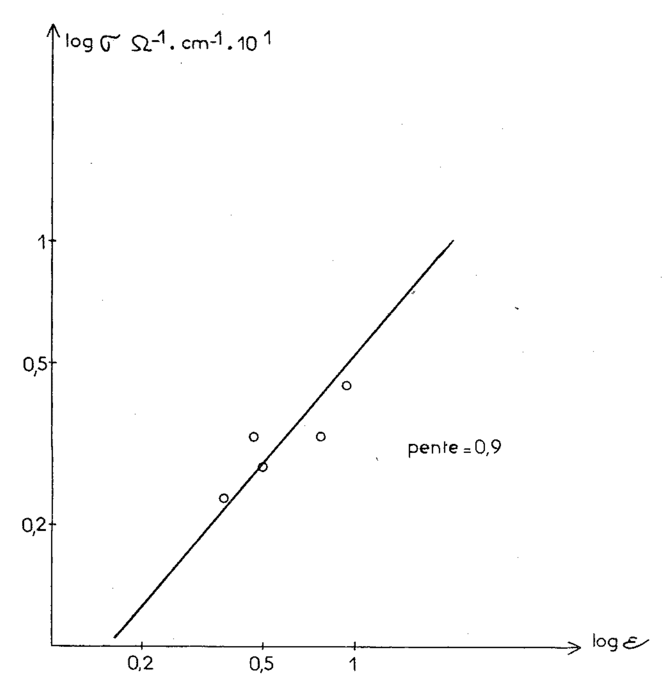


Fig. 1. — Variation de la conductivité avec l'écart à la stœchiométrie

Dans les deux cas, des ions Co^{3+} se trouvent dans des sites tétraédriques (T) et la conductivité peut être assurée soit par saut de trous d'un Co^{3+}_{T} sur Co^{2+}_{T} analogue au cas du Fe_3O_4 [7], soit par délocalisation des trous dans la bande de valence du sous-réseau tétraédrique. L'énergie d'activation expérimentale de cette conductivité, constante d'un catalyseur à un autre et très faible ($\simeq$ 3 Kcal), correspond probablement à l'énergie d'activation nécessaire au saut d'un électron d'un Co^{2+}_{T} sur un cation Co^{3+}_{T}. Dans ces conditions, la conductivité σ est proportionnelle au nombre d'ions Co^{3+}_{T} soit :

$\sigma = k\varepsilon$ équation vérifiée expérimentalement (*fig.* 1).

Pour le mécanisme de réaction on peut envisager que les anions O^{2-} sont attaqués par le méthane avec transfert de leurs électrons à des Co_T^{3+} soit :

$$CH_4 + O^{2-} + 2\,Co_T^{3+} \rightarrow Y + 2\,Co_T^{2+}.$$

Y étant une espèce susceptible de réagir rapidement avec l'oxygène de la phase gazeuse pour donner CO_2 et H_2O.

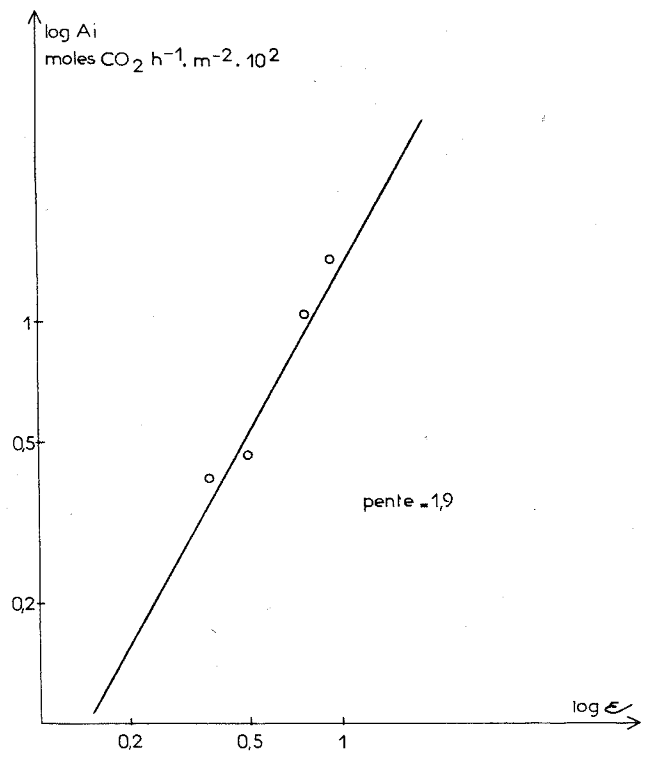


Fig. 2. — Oxydation du méthane : variation de l'activité intrinsèque avec l'écart à la stœchiométrie

On obtient alors une activité intrinsèque proportionnelle à ε^2 en admettant que la concentration des ions O^{2-} est indépendante de ε et proportionnelle à l'aire spécifique. Cette relation est vérifiée expérimentalement (*fig.* 2).

Nous concluons donc à la présence de sites actifs liés à la non-stœchiométrie de nos échantillons.

(*) Séance du 4 mars 1974.

(1) J. E. Germain, P. Spender et J. P. Beaufils, *Bull. Soc. Chim.*, 1965, p. 3158.
(2) J. F. Bailly-Lacresse, M. Guilbert, A. d'Huysser, F. Moriamez et J. P. A. Beaufils, *Bull. Soc. Chim.*, 1969, p. 1073.
(3) R. Proynova-Mehandjieva et D. R. Mehandjev, *C. R. Acad. Bulgare des Sc.*, 26, 5, 1973.
(4) H. Baussart, *Comm. Ass. Gen. Soc. Chim. de France*, Marseille, 1973.
(5) D. G. Wickham et E. R. Whipple, *Talenta*, 1962, p. 314-315.
(6) T. F. W. Barth et E. Posnjak, *Z. Krist.*, 82, 1932, p. 326.
(7) E. J. W. Verwey, P. W. Haajman et F. C. Romejn, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 181.

Laboratoire de Catalyse,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36, 59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

ÉLECTROCHIMIE. – *Application des théories d'orbitales moléculaires à l'adsorption de l'hydrogène sur les électrodes de platine*. Note (*) de MM. **Guy Bronoël** et **Jean-Claude Pesant**, présentée par M. Georges Champetier.

L'élucidation du mécanisme de l'oxydoréduction de l'hydrogène sur des électrodes métalliques implique la connaissance préalable de la nature des formes adsorbées. Cette connaissance est difficile à acquérir à partir de déterminations directes, la présence du milieu électrolytique gênant les observations *in situ*. Aussi, parallèlement à ces tentatives expérimentales, doit-on recourir à une analyse théorique. Le problème posé s'inscrit alors dans une tentative plus générale d'élaboration d'une théorie de l'adsorption sur les surfaces métalliques et notamment sur les métaux de transition. On sait que la théorie de la chimisorption sur des matériaux comme les oxydes et les chélates a pû durant les 20 dernières années être développée avec succès en définissant les sites d'adsorption à partir des états électroniques superficiels. Cette démarche était envisageable dans la mesure où les états électroniques pouvaient indéniablement être considérés comme localisés, les sites étant directement liés à la répartition des orbitales moléculaires disponibles à la surface. *A priori*, il semble peu judicieux de transposer cette démarche à l'étude de l'adsorption sur les surfaces métalliques puisque suivant le modèle classique de bandes des éléments de transition ([1]) les électrons des niveaux non saturés appartiennent à une bande de conduction et sont donc délocalisés. Il en résulte que le traitement des phénomènes où sont impliqués les états de la bande de conduction s'effectue généralement à l'aide de grandeurs collectives et de ce fait la notion de site est alors plus difficile à préciser. Durant ces dernières années plusieurs tentatives ont été effectuées en vue de proposer pour les métaux de transition un modèle d'orbitales moléculaires pour la description des états électroniques superficiels propres à la bande *d*. Notamment Bond ([2]) a montré que suivant un tel modèle il était possible de définir en fonction de la configuration cristallographique de la surface, les sites capables de fixer H sur un métal cubique faces centrées tel que le nickel, les orbitales *eg* jouant un rôle privilégié. Dès 1970 ([3]) nous avons tenté d'utiliser ce modèle pour rendre compte d'observations concernant l'adsorption de l'hydrogène moléculaire, en milieu électrolytique à une électrode de platine. Dans ce travail nous proposions comme hypothèse supplémentaire l'intervention des orbitales $t_2 g$ pour la fixation d'espèces moléculaires. Parallèlement Weinsberg et Merrill ([4]) montraient, en ce qui concerne la chimisorption en phase gazeuse de l'hydrogène sur le platine, que les orbitales $t_2 g$ chimisorbant H_2 sous forme moléculaire, provoquaient la cassure de cette molécule, les atomes H formés étant alors fixés sur les *eg* voisines. De plus ces auteurs devaient montrer, qu'il existait un bon accord entre les valeurs énergétiques calculables à partir de ces schémas théoriques et les valeurs effectivement déterminées. Il semble donc bien que les théories du type « orbitales moléculaires » appliquées aux métaux sont à prendre en considération et nous nous proposons ici de vérifier la validité de certaines prévisions qui peuvent en être tirées.

Ainsi pour chaque plan cristallin existant à l'interface réactionnel on peut connaître le nombre de sites fixant la forme dissociée H* (conjonction des *eg*) et le nombre de sites pouvant fixer la forme chimisorbée H_2^* (conjonction des $t_2 g$). Dans cette évaluation on tiendra compte des sites déterminés par les orbitales relatives aux atomes du sous-plan

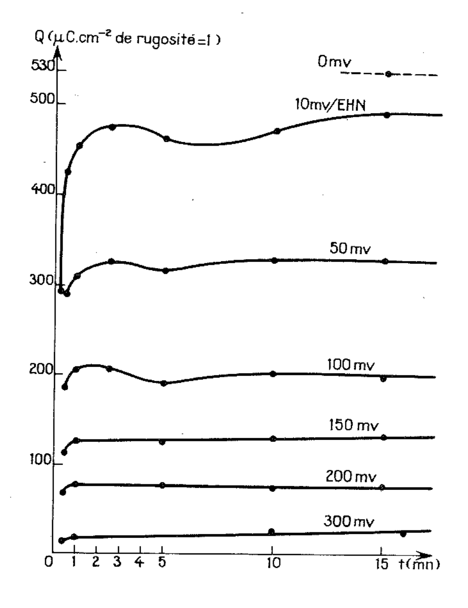
lorsque ceux-ci sont accessibles ce qui est le cas des faces (100) et surtout (110). Dans ces conditions on trouve (par centimètre carré de plan superficiel) :

(111) : 1,5 $.10^{15}$ sites pour H* et $1,5.10^{15}$ sites pour H_2^*;

(100) : 2,6 $.10^{15}$ sites pour H* et $1,3.10^{15}$ sites pour H_2^*;

(110) : $1,84.10^{15}$ sites pour H*.

La vérification de ces prévisions implique donc la détermination du recouvrement à saturation en H* et en H_2^*, d'une électrode dont on connaît par ailleurs la configuration superficielle. Notamment il importe que la structure cristalline de l'électrode en surface



soit celle existant à l'équilibre. Pour cela les déterminations expérimentales devront être effectuées soit sur des électrodes n'ayant subies aucun traitement mécanique superficiel (sphères fondues et refroidies lentement) soit sur des électrodes qui initialement écrouies ont subi des traitements électrochimiques de restructuration ([5]). Dans ces conditions, la connaissance de l'orientation des grains constituant la surface et, du taux de rugosité de l'électrode permet, associée aux données théoriques précitées d'évaluer le nombre d'atomes H* et de molécules H_2^* chimisorbés correspondant à la saturation de la surface. La détermination expérimentale de ces deux grandeurs est effectuée en mesurant la quantité d'électricité nécessaire à l'oxydation totale de tout l'adsorbat; quantité qui est directement proportionnelle au nombre de particules chimisorbées. Cependant la difficulté résidera dans le choix des conditions expérimentales d'adsorption et de mesure telles que l'on puisse mesurer séparément la saturation en H* de celle en H_2^*.

En ce qui concerne l'adsorption des formes dissociées H*, il est bien connu ([6]) et légitime d'admettre que la méthode de chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel (CAVLP) met seulement en évidence H*, l'échange :

$$H^+_{\text{solution}} + e \rightleftarrows H^*_{\text{surface}}$$

étant très rapide. Cette hypothèse est notamment confirmée par le fait que pour des vitesses de balayage variant entre 0,1 et 50 V/s, la quantité d'électricité collectée dans le domaine cathodique reste inchangée.

En revanche, lorsque l'on considère le comportement d'une électrode polarisée dans un domaine très cathodique, en présence d'une solution électrolytique aqueuse ne contenant pas H_2 moléculaire, on peut admettre que l'apparition de H_2^* fixé sur les $t_2 g$ résultera d'interactions fortes entre les H* saturant la surface suivies du déplacement des formes moléculaires résultant de cette interaction vers les sites $t_2 g$. On peut donc s'attendre à ce que la saturation en H_2^* soit un processus lent qui ne pourra être observé que lorsque la durée de maintient de l'électrode à un potentiel très cathodique aura été suffisante. Cette mise en évidence devra donc être effectuée par une méthode potentiostatique où le temps de maintient au potentiel de charge cathodique pourra être très important (quelques minutes par exemple). La mesure de la quantité d'électricité correspondant à l'oxydation de l'hydrogène adsorbé devra alors être considérée comme la somme des quantités relatives à H* et à H_2^*.

Ces déterminations coulométriques par la méthode potentiostatique et par la méthode CAVLP ont été effectuées sur deux sortes d'électrodes, différant essentiellement par leur configuration structurale superficielle. Il s'agissait d'une part d'une électrode sphérique (A) dont la surface comprenait 45 % de (111) et 55 % de (100), le taux de rugosité étant de 1; d'autre part, d'une électrode plane restructurée (B) comprenant 44 % de (111), 22 % de (100) et 34 % de (110), son taux de rugosité étant de 1,65 ([5]). La solution électrolytique était $HClO_4$, 0,258 M, préélectrolysée à potentiel constant durant 18 h et maintenue à une température de 25°C.

Compte tenu de ces données cristallographiques, la théorie conduit à prévoir pour 1 cm^2 de rugosité unité, à saturation, un nombre de H* de l'ordre de : $2{,}10.10^{15}$ pour l'électrode (A) et de $1{,}86.10^{15}$ pour (B), soit respectivement des quantités d'électricité de : 337 et 298 μC.

L'intégration des courbes de balayage en potentiel conduisent à : 300 μC pour A et 270 μC pour B, soit un accord satisfaisant avec les prévisions théoriques en ce qui concerne H*.

En ce qui concerne le comportement en régime potentiostatique de charge cathodique, la figure montre la forme des courbes $Q = f(t_{ad})$ obtenues à différents potentiels, sur l'électrode B. Pour les durées d'adsorption inférieures à 30 s on observe pour les potentiels les plus cathodiques une quantité d'électricité Q_0 du même ordre de grandeur que celle issue des mesures effectuées par la méthode CAVLP. Pour des temps d'adsorption plus grands, Q augmente pour tendre à 3 mn vers un maximum.

Pour des durées d'adsorption encore plus grandes on peut remarquer une légère décroissance de la fonction $Q = f(t)$, qui est vraisemblablement imputable à des phénomènes parasites d'adsorption des impuretés en solution. On notera que ces phénomènes parasites apparaissent plus particulièrement pour des potentiels plus négatifs que 150 mV ENH, le point de charge nulle du platine étant de l'ordre de cette limite ([7]). De plus cette désorption de l'hydrogène moléculaire H_2^* (qui est moins fortement liée que l'hydrogène atomique H*) sous l'influence d'une adsorption parasite constitue un phénomène important dans le cas d'électrodes de très petite surface et rend ainsi impossible l'étude potentiostatique des électrodes du type A. La vérification des prévisions théoriques en ce qui concerne le recouvrement maximal en H_2^* a donc été limité à l'électrode B. On

constate que les 530 µC collectés à saturation sont compatibles avec les 600 µC prévus théoriquement, compte tenu des adsorptions parasites non négligeables, et de l'incertitude quant au taux de rugosité.

En définitive, ces expériences montrent que la description des sites de chimisorption de l'hydrogène sur des métaux de transition comme le platine à l'aide des concepts d'orbitales moléculaires est compatible avec les recouvrements déterminés expérimentalement. Cette concordance est particulièrement évidente pour l'hydrogène chimisorbé sous sa forme atomique. Dans ce cas il convient de remarquer que le modèle classique qui consiste à apparier 1 atome de platine de la surface à un atome d'hydrogène sans tenir compte des atomes sous-jacents apparaît comme inexact pour les plans différents du (111) et par suite la détermination du taux de rugosité par adsorption de l'hydrogène en s'appuyant sur cette hypothèse classique paraît très contestable. Ainsi, ce modèle classique conduirait pour l'électrode B à prévoir un recouvrement en H_{ad} correspondant à 200 µC alors que notre prévision est de 300 µC le résultat expérimental étant de 270 µC. De plus la démarche classique est impuissante quant aux prévisions concernant l'adsorption des formes moléculaires.

Enfin, nos essais mettent en évidence la différence importante qui existe entre la vitesse de fixation des H sur les sites *eg* et la vitesse de remplissage en H_2 des sites $t_2 g$. Il en résulte que les méthodes rapides généralement employées en électrochimie (CAVLP) sont impuissantes à révéler les échanges les plus lents (fixation de H_2^*) qui jouent vraisemblablement un rôle important dans la cinétique globale d'électrooxydation de l'hydrogène moléculaire.

(*) Séance du 28 janvier 1974.

(1) C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide*, Dunod, Paris, 1970.
(2) G. C. Bond, *Surf. Sc.*, 18, 1969, p. 11-27.
(3) J. C. Pesant, *Thèse C. N. A. M.*, Paris, 1970; G. Peslerbe, *Thèse d'Université*, Paris, 1970; M. Bonnemay, G. Bronoël et G. Peslerbe, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 724.
(4) W. H. Weinsberg et R. P. Merrill, *Surf. Sc.*, 33, 1972, p. 493-515.
(5) M. Bonnemay, G. Bronoël et J. C. Pesant, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 989.
(6) M. W. Breiter, *J. Electroanal. Chem.*, 8, 1964, p. 449-453.
(7) S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 33, 1971, p. 351-378.

Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, *place Aristide-Briand,*
92190 *Bellevue.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Approche théorique des effets magnétoélectriques en solutions aqueuses électrolytiques, à l'aide de l'équation de transfert de Boltzmann.* Note (*) de MM. **Emmanuel Tronel-Peyroz** et **Alain Olivier**, présentée par M. Georges Champetier.

Utilisant l'approche proposée par J. Pagès-Nelson, fondée sur la résolution de l'équation de transfert de Boltzmann pour l'étude des effets magnétoélectriques à température constante, nous considérons la température comme variable et nous confrontons les expressions obtenues aux résultats expérimentaux relatifs aux effets thermo-magnétoélectriques.

L'équation de transfert de Boltzmann est la base de calculs classiques d'effets magnétoélectriques dans les conducteurs ioniques et les plasmas [(1), (2), (3)]; depuis peu, elle est également appliquée aux milieux ioniques [(4), (5), (6)]. C'est cette équation que nous allons reprendre pour essayer d'interpréter nos résultats expérimentaux [(7), (8)], en considérant la température T comme une fonction de y (*fig.*).

1. PRÉSENTATION DE L'ÉQUATION DE TRANSFERT. — A. *Dans le cas général* [(2), (4), (8), (9)]. — Une espèce de particule donnée se définit par les trois composantes cartésiennes de sa position **r** et les trois composantes de sa vitesse **c**. Dans cet espace, l'équation de transfert de Boltzmann s'écrit :

$$\frac{df}{dt}=\frac{\partial f}{\partial t}+\mathbf{c}\frac{\partial f}{\partial \mathrm{T}}\mathbf{V}_r.\mathrm{T}+\mathbf{c}.\mathbf{V}_r^{\mathrm{T}}.f+\boldsymbol{\gamma}.\mathbf{V}_c.f=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{colli}}, \tag{1}$$

où t désigne le temps, f la fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann et γ l'accélération due aux forces extérieures.

B. *Dans les conditions des effets magnétoélectriques* [(4), (5)]. — Oz étant l'axe de l'induction magnétique B, le problème est limité aux composantes suivant les deux axes Ox et Oy (*fig.*). D'autre part, B est indépendant de x, y et t. E, composante du champ électrique sur Ox et ξ, composante du champ électrique sur Oy, sont indépendants de y en raison de l'électroneutralité de la solution.

Le calcul ne s'applique qu'à un volume de l'échantillon liquide où B (z), E (x) et T (x) sont constants, donc au voisinage immédiat de l'axe Oz, dans un domaine exempt de mouvement hydrodynamique (10). Le terme $(\partial f/\partial t)_{\text{colli}}$, est calculé pour des concentrations où les collisions ion-ion sont négligeables par rapport à celles ion-agglomérat d'eau et les chocs considérés parfaitement inélastiques. Alors :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{colli}}=\iint_{-\infty}^{+\infty} f(u'\,v')\,\mathrm{P}(u'\,v'\to uv)\,du'\,dv'-f(uv)\iint_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{P}(uv\to u'\,v')\,du'\,dv',$$

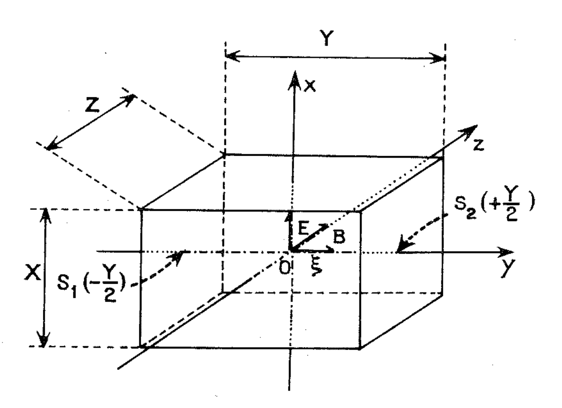
où P ($uv \to u'\,v'$), probabilité par unité de temps du passage d'un quelconque des ions de l'état (uv) à l'état ($u'\,v'$), est égale au produit $\Phi(uv)\,\delta(u'\,v')$ avec : $\Phi(uv)$ la probabilité pour un ion d'atteindre l'état (uv) et $\delta(u'\,v')$ la probabilité pour un ion de ne plus être dans l'état ($u'\,v'$), u et v étant respectivement les vitesses suivant Ox et Oy.

L'équation (1) s'écrit maintenant :

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + v\frac{\partial f}{\partial \mathrm{T}}\frac{d\mathrm{T}}{dy} + v\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^{\mathrm{T}} + \frac{\mathrm{Q}}{m}(\mathrm{E}+v\,\mathrm{B})\frac{\partial f}{\partial u} + \frac{\mathrm{Q}}{m}(\xi - u\,\mathrm{B})\frac{\partial f}{\partial v} \tag{2}$$

$$= f_0\,\Phi\frac{\displaystyle\iint_{-\infty}^{+\infty} f\;\Phi\,du\,dv}{\displaystyle\iint_{-\infty}^{+\infty} f_0\,\Phi\,du\,dv} - f\Phi,$$

avec $f = n\,\mathrm{F} = n\,\varphi\,\mathrm{F}_0$ où n est le nombre d'ions par unité de volume, φ l'écart de la fonction F par rapport à F_0, F_0 la fonction de distribution de Maxwell, Q la charge des ions considérés et m leur masse.



2. Expression des vitesses moyennes, a l'état stationnaire, des ions suivant les axes Ox ($\bar{u}$) et Oy ($\bar{v}$). — L'équation (2) est résolue par itération en posant, compte tenu de la faible valeur du gradient de température suivant Oy, n, u et v indépendants de T. D'autre part, pour tenir compte du fait que les ions peuvent être « encagés » quand leur énergie cinétique n'est pas assez grande, J. Pagès [(4), (5)] suppose que la section efficace de choc subit une discontinuité pour une valeur déterminée W de l'énergie cinétique des ions, qui correspond à $r = \mathrm{R}$ avec $\mathrm{R}^2 = \mathrm{W}/k\,\mathrm{T}$. Ce modèle implique que $\Phi = 1/\tau$ soit $\mathrm{G} = 1$ quand $r < \mathrm{R}$ et $\Phi = 1/\tau\,a$ soit $\mathrm{G} = a$ quand $r > \mathrm{R}$ avec $a \gg 1$ et τ, le temps de relaxation. En adoptant, nous aussi, cette simplification, nous obtenons alors :

$$\bar{u} = \mu\,\mathrm{E} - \mu^2\,\Gamma\,\mathrm{B}\frac{k\mathrm{T}}{\mathrm{Q}}\left(\frac{\partial\,\mathrm{Log}\,n}{\partial y}\right)^{\mathrm{T}} + \mu^2\,\Gamma\,\xi\,\mathrm{B} + \mu^2\frac{k\mathrm{T}}{\mathrm{Q}}\frac{\partial\,\mathrm{Log}\,\mathrm{T}}{\partial y}(\Gamma - \Gamma'')\,\mathrm{B}, \tag{3}$$

$$\bar{v} = \mu\xi - \mu\frac{k\mathrm{T}}{\mathrm{Q}}\left(\frac{\partial\,\mathrm{Log}\,n}{\partial y}\right)^{\mathrm{T}} - \mu^2\,\Gamma\,\mathrm{E}\mathrm{B} + \mu\frac{k\,\mathrm{T}}{\mathrm{Q}}\frac{\partial\,\mathrm{Log}\,\mathrm{T}}{\partial y}(1-\Gamma'), \tag{4}$$

avec la mobilité $\mu = (\tau\,\mathrm{Q}/m)\,[1+(a-1)\,(\mathrm{R}^2+1)\,e^{-\mathrm{R}^2}]$:

$$\Gamma = \frac{1+(a^2-1)(\mathrm{R}^2+1)\,e^{-\mathrm{R}^2}}{[1+(a-1)(\mathrm{R}^2+1)\,e^{-\mathrm{R}^2}]^2}, \qquad \Gamma' = \frac{2+(a-1)\,[(\mathrm{R}^2+1)^2+1]\,e^{-\mathrm{R}^2}}{[1+(a-1)(\mathrm{R}^2+1)\,e^{-\mathrm{R}^2}]^2}$$

et

$$\Gamma'' = \frac{2+(a^2-1)\left[(R^2+1)^2+1\right] e^{-R^2}}{\left[1+(a-1)(R^2+1)e^{-R^2}\right]^2}.$$

Les expressions (3) et (4) ainsi obtenues renferment, par rapport aux calculs de J. Pagès, un terme supplémentaire correspondant au gradient de température suivant Oy.

3. UTILISATION DES EXPRESSIONS DES VITESSES MOYENNES. — Les expressions des vitesses ainsi obtenues nous permettent d'expliciter plusieurs effets magnétoélectriques tels que tension magnétoélectrique, variations de concentrations locales et variations de températures locales en S_1 et S_2 (*fig.*). Nous nous limiterons à l'étude de l'effet thermo-magnétoélectrique. A l'état stationnaire, la vitesse moyenne des ions suivant l'axe Oy est nulle ([6]). Sachant que $n_c = n_a = n$, $\mu_c = -\mu_a$ et $Q_c = -Q_a = Q$ la relation (4) permet d'écrire pour les cations (c) et pour les anions (a) du soluté :

(5) $$\xi = \frac{kT}{Q}\left(\frac{\partial \operatorname{Log} n}{\partial y}\right)^{T} + \mu_c \Gamma_c EB - \frac{k}{Q}\frac{\partial T}{\partial y}(1-\Gamma'_c),$$

(6) $$\xi = -\frac{kT}{Q}\left(\frac{\partial \operatorname{Log} n}{\partial y}\right)^{T} - \mu_a \Gamma_a EB + \frac{k}{Q}\frac{\partial T}{\partial y}(1-\Gamma'_a).$$

La somme, membre à membre de (5) et (6), donne après intégration de T par rapport à y,

$$T(y) = \left[\frac{2\xi Q - EBQ(\mu_c\Gamma_c - \mu_a\Gamma_a)}{k(\Gamma'_c - \Gamma'_a)}\right] y + T_e,$$

où T_e est la température globale d'équilibre de la solution et $E = I/(Z\bar{\chi}Y)$ (I est l'intensité du courant d'électrolyse, Y et Z respectivement la largeur et l'épaisseur de la cellule, $\bar{\chi}$ la conductibilité moyenne). La différence de température ΔT entre S_1 et S_2 s'exprime alors :

(7) $$\Delta T = T_e(S_1) - T_e(S_2) = \frac{EBQY(\mu_c\Gamma_c - \mu_a\Gamma_a) - 2Q\xi Y}{k[\Gamma'_c - \Gamma'_c]}.$$

Nous obtenons par inversion du sens du courant d'électrolyse (passage de $+I$ à $-I$) :

(8) $$\Delta T = T_e(S_1) - T_e(S_2) = T_e(S_1)^{+I} - T_e(S_1)^{-I} = -(T_e(S_2)^{+I} - T_e(S_2)^{-I}).$$

Généralement ξ est proportionnel à E. En accord avec les résultats expérimentaux [([7]), ([8])] les équations (7) et (8) montrent :

— que les valeurs de ΔT augmentent quand le courant d'électrolyse croît, quand Z ou $\bar{\chi}$ diminue;

— que si la température d'équilibre de la solution ne varie pas, μ_c, μ_a, Γ_c, Γ_a, Γ'_c et Γ'_a restent constants et la variation de ΔT est une fonction linéaire de E et donc de I;

— que l'écart à la linéarité s'explique par une variation de la température globale d'équilibre avec I car μ_c, μ_a, Γ_c, Γ_a, Γ'_c, Γ'_a et ξ sont eux-mêmes des fonctions connues de cette température.

4. DISCUSSION. — Sachant que la force magnétoélectrique dévie les ions, nous considérons que l'effet thermo-magnétoélectrique est le résultat d'effets Joule locaux dus à la différence de population en ions suivant Oy, il est alors aisé d'obtenir :

$$\Delta n = n(S_1) - n(S_2) = -\frac{n_0 \, YD}{T_e} \tag{9}$$

et

$$\Delta T = T(S_1) - T(S_2) = -\frac{R \, n_0 \, DY}{T_e}, \tag{10}$$

avec

$$R \, n_0 = \frac{I^2}{\bar{\chi} Z^2 Y^2 (h A/V)},$$

où h est le coefficient de transfert de chaleur, V le volume de la cellule, A l'aire de transfert de chaleur, n_0 le nombre d'ions de chaque espèce par unité de volume en l'absence d'induction magnétique et

$$D = \frac{\xi Q [2 - \Gamma'_a - \Gamma'_c] - EBQ [\mu_c \Gamma_c (1 - \Gamma'_a) - \mu_a \Gamma_a (1 - \Gamma'_c)]}{k [\Gamma'_c - \Gamma'_a]}.$$

Les équations (7), (9) et (10) permettent de trouver directement l'énergie cinétique W de chaque ion alors que les calculs précédents [(4), (5)] reposent sur une énergie choisie comme base à savoir celle de H^+ (9,5 kcal/mole).

Une confrontation plus complète est en cours entre les mesures expérimentales et les différentes équations obtenues grâce aux expressions des vitesses afin d'analyser les divers effets magnétoélectriques.

(*) Séance du 11 février 1974.

(1) E. H. PUTLEY, *The Hall effect and related phenomena*, Butterworths, 1960.
(2) C. KITTEL, *Éléments de physique statistique*, Dunod, Paris, 1966.
(3) A. SOMMERFELD, *Thermodynamics and statistical mechanics*, Academic Press, 1964.
(4) J. PAGÈS-NELSON, *Thèse*, Paris, 1969.
(5) J. PAGÈS-NELSON, *Ann. Phys.*, 4, 1969, p. 447.
(6) P. MERGAULT et J. PAGÈS-NELSON, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 665.
(7) A. OLIVIER et E. TRONEL-PEYROZ, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974 (à paraître).
(8) E. TRONEL-PEYROZ, *Thèse 3e cycle*, Reims, 1974.
(9) T. C. HARMAN et J. M. HONIG, *Thermoelectric and Thermomagnetic effects and applications*, Mc Graw-Hill Book Company, 1967.
(10) E. Z. GAK, *Elektrokim*, 3, 1967, p. 263.
(11) A. OLIVIER, A. PREUD'HOMME et D. LAFORGUE-KANTZER, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 1424.

Laboratoire d'Électrochimie,
Faculté des Sciences de Reims,
Moulin de la Housse,
51062 *Reims-Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure cristalline de* BaC_2O_4, H_2O. Note (*) de MM. **Jean-Claude Mutin**, **André Aubry**, **Gilles Bertrand**, M[lle] **Elisabeth Joly** et M. **Jean Protas**, présentée par M. Jean Wyart.

BaC_2O_4, H_2O cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial $C\,2/m$, avec les constantes réticulaires : $a = 10{,}10$ Å; $b = 7{,}96$ Å; $c = 6{,}83$ Å; $\beta = 121°58'$; $V = 468{,}6$ Å^3; $d_{calc} = 3{,}43$ g.cm^{-3}; $Z = 4$. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'indice résiduel obtenu à partir de 1 007 réflexions est de 0,086.

Ce travail entre dans le cadre de l'étude générale des relations susceptibles d'exister entre les liaisons de l'eau dans les édifices cristallins des hydrates de l'oxalate de baryum [(1), (2), (3)], et les différentes étapes caractéristiques de leur déshydratation [(4), (5)].

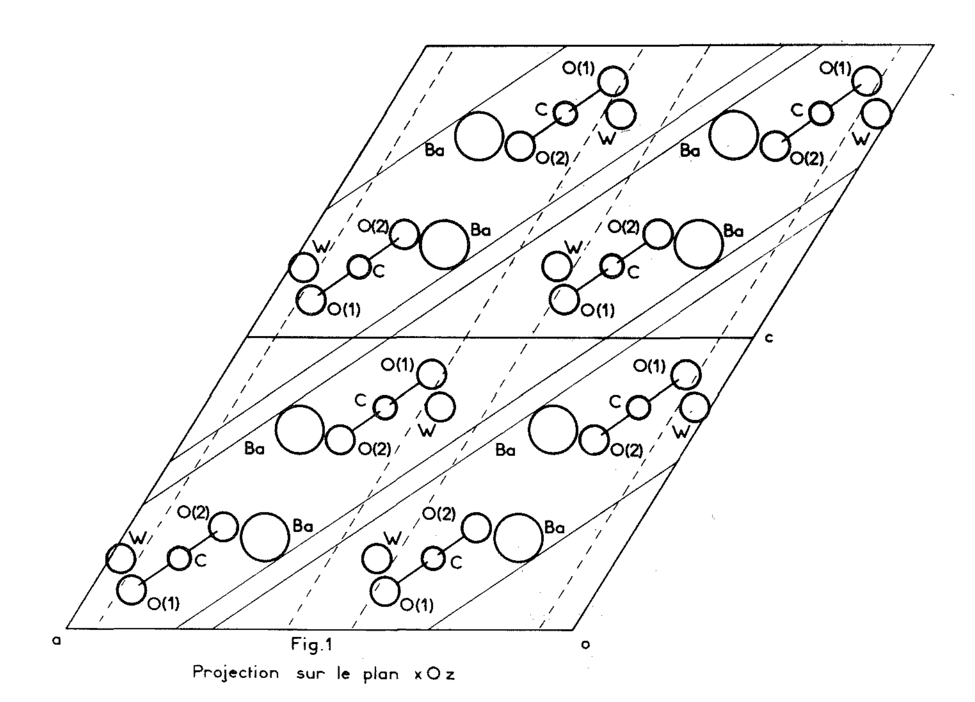


Fig. 1
Projection sur le plan xOz

L'oxalate de baryum monohydraté BaC_2O_4, H_2O, signalé par M[mes] Walter-Lévy et Laniepce (6), peut être obtenu pulvérulent par neutralisation de la baryte par l'acide oxalique (4), mais également très bien cristallisé lorsqu'on laisse séjourner, un mois environ, des cristaux de l'oxalate acide $H_2C_2O_4$, BaC_2O_4, 2 H_2O, dans une solution concentrée (1 M/l) de chlorure de baryum. Enfin il apparaît aussi comme le produit d'évolution en solution aqueuse des autres formes hydratées : 2 BaC_2O_4, H_2O; BaC_2O_4, 2 H_2O; BaC_2O_4, 3,5 H_2O.

BaC_2O_4, H_2O cristallise dans le système monoclinique, groupe spatial $C\,2/m$. Les constantes réticulaires affinées par une méthode de moindres carrés sont : $a = 10{,}10 \pm 0{,}02$ Å; $b = 7{,}96 \pm 0{,}02$ Å; $c = 6{,}83 \pm 0{,}02$ Å; $\beta = 121°58'$; $V = 468{,}6$ Å^3.

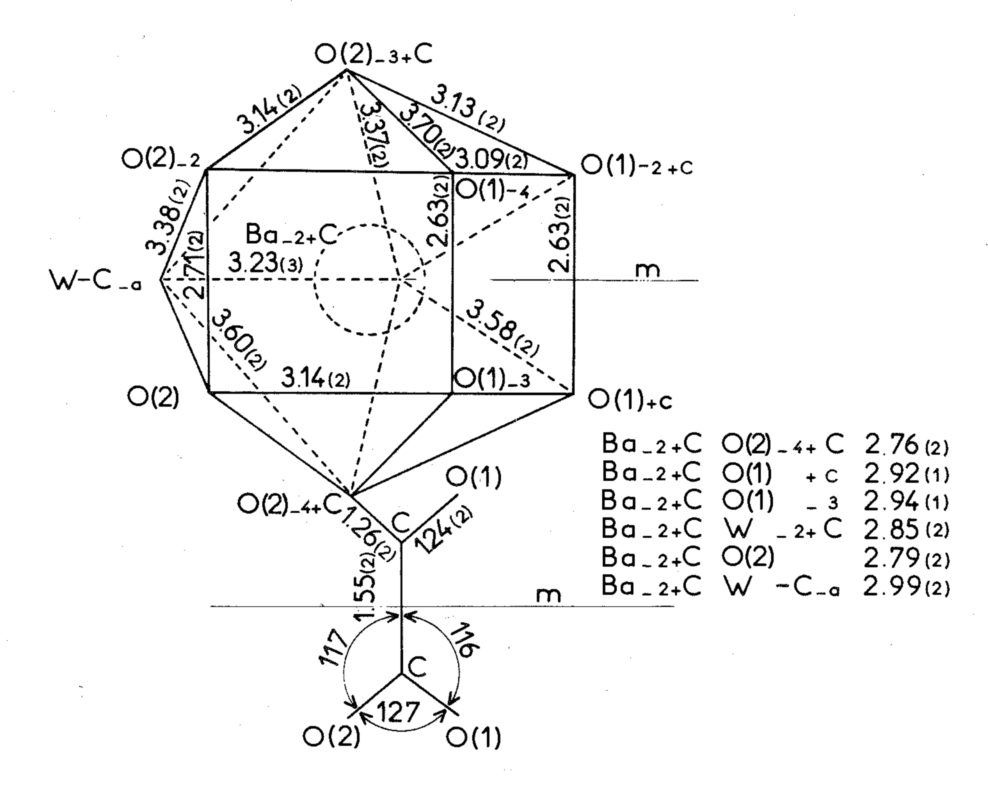


Fig. 2

Les notations utilisées sont définies par :
$X(i)\,m+T = \underset{\sim}{R}^m\,\underline{X}^i + \underline{t}^m + \underset{\sim}{T}\,\underline{A}$ où $\underset{\sim}{R}^m$ et $\underline{t}^m$ sont les matrices de rotation et de translation du groupe décrit par les positions équivalentes des tables internationales et $\underset{\sim}{T}\,\underline{A}$ la translation de maille effectuée.

La densité mesurée : $d_{mes} = 3{,}40$ fixe le nombre Z de groupements formulaires par maille à 4 ($d_{calc} = 3{,}43$). Le cristal utilisé pour cette étude est une aiguille allongée suivant [001], de 5 mm de long et de 22/100 de millimètre de diamètre moyen. L'enregistrement du réseau réciproque a été effectué avec le rayonnement K_α du molybdène,

sur clichés de Weissenberg de strates normales à l'axe *c*. Les intensités des 1 007 taches de diffraction mesurées par la méthode des films multiples ont été corrigées des facteurs de Lorentz, polarisation et absorption. Les réflexions *h* 1 *l* enregistrées sur chambre de précession ont permis de normaliser les différentes strates d'une manière approchée. Les sections de Patterson P (*u*, *v*, *w*) effectuées parallèlement au plan (*u v* 0) nous ont conduit aux coordonnées fractionnaires de l'atome de baryum. Après affinement de celles-ci par une méthode de moindres carrés le facteur résiduel s'est abaissé à R = 0,18. Les sections de densité électronique $\rho(x, y, z)$ et les sections de la différence de la densité électronique $\rho_0 - \rho_c$, ont permis la localisation des autres atomes. L'affinement des positions atomiques avec approximation diagonale et facteur d'agitation thermique anisotrope a conduit au facteur résiduel R = 0,086. Le tableau donne pour chaque atome les valeurs des coordonnées atomiques et des coefficients du tenseur d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) défini par

$$T_j = \exp\left[-(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + \beta_{12} hk + \beta_{13} hl + \beta_{23} kl)\right].$$

(L'écart type $10^4\,\sigma$ sur les coordonnées figure entre parenthèses.)

TABLEAU

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ba	0,2175 (0,8)	0,0000 (0)	0,3153 (1,2)	18	15	17	4	25	56
O (1)	0,4133 (12)	0,3346 (21)	0,1305 (21)	95	113	173	10	152	44
O (2)	0,3102 (13)	0,3300 (22)	0,3516 (26)	115	107	252	− 1	208	5
C	0,3615 (18)	0,4030 (19)	0,2405 (26)	82	32	114	8	72	203
W	0,4712 (18)	0,0000 (0)	0,2439 (46)	112	376	620	−102	336	−584

La structure est constituée d'une succession de couches BaC_2O_4 dont les plans moyens sont parallèles au plan (102). Cet empilement ménage des canaux parallèles à la direction [001] dans lesquels viennent se placer les molécules d'eau W régulièrement espacées (3,23 et 3,67 Å). La figure 1, projection de la structure sur le plan *x* 0 *z*, met en évidence le mode d'empilement. Les atomes de baryum sont entourés par huit atomes d'oxygène provenant des anions oxaliques et par deux molécules d'eau. Trois anions C_2O_4 se comportent vis-à-vis du baryum comme des coordinats bidentés; deux anions oxaliques réalisent une seule liaison O − Ba. La figure 2 rassemble les distances interatomiques mesurées dans le polyèdre de coordination du baryum ainsi que les caractéristiques de l'anion C_2O_4. Ce dernier est plan à 2/1 000 d'angström près. La cohésion cristalline est réalisée par des liaisons Ba − O dans les couches [quatre liaisons symétriques deux à deux : Ba − 2 + C − O (2) − 3 + C = 2,76 Å; Ba − 2 + C − O (2) − 2 = 2,79 Å] ainsi que par des liaisons entre le baryum et les anions oxaliques appartenant aux couches adjacentes [quatre liaisons symétriques deux à deux : Ba − 2 + C − O (1) + c = 2,92 Å; Ba − 2 + C − O (1) − 3 = 2,94 Å].

En comparant la structure de l'oxalate de baryum monohydraté à celle du dihydrate correspondant ([2]), on constate qu'à une répartition des molécules d'eau en couches dans BaC_2O_4, 2 H_2O correspond dans le monohydrate une disposition de ces molécules le long de chaînes infinies, parallèles et isolées. Des liaisons fortes peuvent alors être réalisées dans toutes les directions de l'espace et non plus dans un plan et ce caractère explique la disparition du plan de clivage parfait du dihydrate.

Une étude plus complète de la liaison chimique fera l'objet d'un Mémoire ultérieur.

(*) Séance du 11 février 1974.

(1) Y. Dusausoy, J. Protas, J.-Cl. Mutin et G. Watelle-Marion, *Acta Cryst.*, 26, 1970, p. 1567.
(2) J.-Cl. Mutin, A. Courtois, G. Bertrand, J. Protas et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1512.
(3) Y. Girardeau-Favre-Brun, *Thèse 3e cycle*, Dijon, 1970.
(4) N. Gérard, J.-Cl. Mutin et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1436.
(5) J.-Cl. Mutin, A. Thrierr et G. Watelle-Marion, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 483.
(6) L. Walter-Lévy et J. Laniepce, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3789.

J.-Cl. M., G. B. et E. J. :
Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21000 Dijon;

A. A. et J. P. :
Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S., n° 162, Université de Nancy I, Faculté des Sciences, Centre de 2e cycle, Case officielle n° 140, 54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le mécanisme d'adsorption de l'oxygène à la surface de cristaux uniques de niobium aux températures élevées et aux basses pressions.* Note (*) de MM. **Dominique Simon** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans un certain nombre de publications antérieures [(1), (2), (3)], nous avions décrit un ensemble de résultats sur la cinétique d'adsorption de l'oxygène à la surface du niobium aux températures élevées et dans des conditions de pressions ménagées. Il avait été en particulier possible de suivre par microgravimétrie à 6.10^{-5} Torr et de 525 à 960°C l'oxydation de cristaux uniques de niobium d'orientations (100), (110) et (111) [(2), (3)]. Dans tous les cas la cinétique est linéaire avec deux énergies d'activation pour chaque orientation, l'une de 3 kcal/mole à température élevée et l'autre comprise entre 15 et 45 kcal/mole lorsqu'on passe des faces (100) et (110) (énergies d'activation voisines) à la face (111). La température de transition T_t correspondant au changement de l'énergie d'activation est de 590°C pour (100), 640°C pour (110) et 650°C pour (111). Aussi bien en dessous qu'en dessus de T_t la vitesse de réaction est proportionnelle à la pression d'oxygène.

Au-dessus de la température de transition, domaine auquel nous nous limiterons ici et pour lequel l'énergie d'activation est de 3 kcal/mole le nombre u de molécules fixées par unité de temps et de surface peut être mis sous la forme

$$u = \frac{\sigma P_{O_2}}{\sqrt{2\pi mkT}} f(\theta) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

σ représente la probabilité de fixation d'une particule de l'adsorbat, ici l'oxygène, possédant l'énergie requise, sur un site d'adsorption supposé libre. $f(\theta)$ est une fonction du taux de recouvrement.

Le tableau I résume les valeurs du produit $\sigma f(\theta)$ pour les plans (111) et (100) à diverses températures. Les résultats trouvés avec le plan (110) sont pratiquement identiques à ceux obtenus pour le plan (100).

TABLEAU I

T (°K)	Plan (111) Valeur de $f(\theta)$	T (°K)	Plan (100) Valeur de $f(\theta)$
973	0,26	1 023	0,18
1 023	0,29	1 073	0,19
1 233	0,32	1 173	0,19

Si l'on admet que $\sigma = 1$ c'est-à-dire, que toutes les molécules qui frappent un site convenable avec la bonne énergie sont fixées, alors $f(\theta) \# 0,3$ pour le plan (111) et $f(\theta) \natural 0,2$ pour les plans (100) et (110).

Afin d'interpréter ces résultats, nous avions émis l'hypothèse que la molécule d'oxygène O_2 constitue le complexe activé mobile animé de deux mouvements de translation et d'un mouvement de rotation à la surface du métal [(2), (3)]. Nous avons été amenés à préciser ce schéma réactionnel et une interprétation plus complète s'appuyant en particulier sur la thermodynamique statistique fait l'objet de la présente Note.

Les données précédentes nous montrent que dans le cas des plans (100) et (110) tout se passe comme si 20 % seulement de la surface était active, et 30 % dans le cas du plan (111). Pour expliquer ceci nous pouvons considérer qu'un grand nombre de sites se trouvent bloqués, de façon permanente par un composé de surface à structure bidimensionnelle, les molécules d'oxygène venant se fixer dans les sites libres. Nous considérons de plus que la surface d'un site correspond à la section de la molécule d'oxygène supposée sphérique. Dans ces conditions la formation d'un composé de type C 2×2 rendrait compte de la fraction de surface active pour la face (100). Une telle structure vient d'être effectivement signalée (4).

Le modèle de mécanisme réactionnel que nous avons adopté et dont nous donnerons ci-dessous les justifications est le suivant :

$$O_{2\,(\text{gaz})} \rightleftarrows O_2^* \text{ (complexe activé)} \rightarrow 2\,O_{(\text{chimisorbés})}.$$

On voit que d'après ce schéma la vitesse v est proportionnelle à la pression d'oxygène. Nous écrirons celle-ci sous la forme

$$v = k_r \,|O_2|\, f(\theta),$$

expression dans laquelle k_r est la constante de vitesse, $|O_2|$ la concentration en molécules d'oxygène par centimètre cube dans la phase gazeuse et $f(\theta)$ la fraction de surface active. Nous pouvons également exprimer cette vitesse en fonction de la concentration par centimètre carré en molécules actives O_2^* symbolisée par $|C^*|$.

Nous pouvons écrire :

$$v = \frac{kT}{h}|C^*|.$$

Le terme $k\,T/h$ représente la fréquence de passage de la barrière d'activation. Nous arrivons donc à l'expression suivante pour k_r :

$$k_r = \frac{1}{f(\theta)}\,\frac{kT}{h}\,\frac{|C^*|}{|O_2|}.$$

La constante de vitesse k_r est en fait indépendante de $f(\theta)$ puisque la vitesse est proportionnelle à ce terme et la concentration $|C^*|$ également. L'expression $|C^*/O_2|$ est la constante d'équilibre de la réaction d'activation. En tenant compte qu'une molécule d'oxygène disparaît de la phase gazeuse au cours de celle-ci, nous arrivons à l'expression suivante :

$$k_r = \frac{1}{f(\theta)}\,\frac{k\,T}{h}\,e^2\,e^{\Delta S^{0*}/R}\,e^{-E_a/RT}.$$

On a en effet dans ces conditions $\Delta H^{0*} = E_a - 2\,RT$. Étant donné que E_a vaut 3 kcal/mole pour le polycristal et les trois plans considérés, des données expérimentales de vitesse est des valeurs de $f(\theta)$ nous pouvons déduire ΔS^{0*} à 750°C.

TABLEAU II

Orientation	v ($\mu g.cm^{-2}.mn^{-1}$)	ΔS^{o} ($cal.deg^{-1}.mole_{-}^{1}$)
(100)	1,5	—48,7
(110)	1,45	—48,7
(111)	2,44	—47,7

L'application de la thermodynamique statistique au problème peut être tentée en supposant que la molécule d'oxygène activé, mobile sur la surface, possède deux degrés de translation parallèles à celle-ci et un degré de rotation avec un axe de rotation perpendiculaire à cette surface. On aura

$$\Delta S^{0*} = S^{0*}_{O_2} - S^{0}_{O_2\,(gaz)}.$$

Les conditions standards sont représentées ici à 750°C, température choisie pour la phase gazeuse, par une molécule par une unité de volume c'est-à-dire une molécule par centimètre cube et pour l'oxygène activé par une molécule par centimètre carré.

On a

$$S^{0*}_{O_2} = S^{0*}_{Tr} + S^{0*}_{vibr} + S^{0*}_{rot} + S^{0*}_{él},$$

$$S^{0}_{O_2\,(gaz)} = S^{0}_{Tr} + S^{0}_{vibr} + S^{0}_{rot} + S^{0}_{él},$$

on trouve

$$\Delta S^{0*} = -48{,}7 \text{ cal.deg}^{-1}.\text{mole}^{-1}.$$

On voit que cette valeur est très proche de celles trouvées pour les trois plans considérés.

Il semble donc que le modèle précédent soit justifié sur le plan de la variation standard d'entropie.

Il est intéressant de vérifier maintenant l'accord entre la variation d'entropie d'activation ΔS^* dans les conditions de la réaction et celle que l'on peut calculer par la thermodynamique statistique. Étant donné que l'on a ici un équilibre entre les molécules dans la phase gazeuse et celles présentes à la surface du métal, on peut considérer que la variation d'enthalpie libre est nulle et donc $\Delta S^* = \Delta H^*/T$. Remarquons tout d'abord que les concentrations superficielles en complexe activé, $|C^*|$ peuvent être calculées à partir des vitesses de réaction pour chaque face cristalline. On en déduit la surface moyenne A occupée par une molécule active. Les résultats sont donnés dans le tableau III.

TABLEAU III

Orientation	$\|C^*\|$ (concentration en complexe activé)	$A_{cm^2} = \|1/C^*\|$
(100)	22	0,045
(110)	21,3	0,047
(111)	36	0,028

Une expression moyenne de ΔH^* est donné par

$$E_a - 2RT \# 3000 - 4000 = -1000 \text{ cal.mole}^{-1}.$$

On a donc :

$$\Delta S^*_{moyen} \# -1 \text{ cal.deg}^{-1} \text{mole}^{-1}.$$

En tenant compte de la formule de Kemball qui donne l'entropie de translation d'un gaz bidimensionnel sous la forme suivante :

$$S_{Tr} = R \ln MTA + 65,8$$

et en faisant les mêmes hypothèses sur les degrés de liberté que pour l'état standard on trouve l'expression

$$\Delta S^* = R \ln MTA + 65,8 + S^*_{vibr} + S^*_{rot} + S^*_{él} - (S_{Tr} + S_{vibr} + S_{rot} + S_{él}).$$

Les termes entre parenthèses correspondent à la molécule O_2 dans la phase gazeuse. Tenant compte du fait que ΔS^* moyen est égal à -1, on trouve à 750°C et $6 . 10^{-5}$ Torr d'oxygène une valeur de A égale à 0,046 cm^2. Cette valeur est en accord avec les résultats obtenus expérimentalement pour les faces (100) et (110). On a par contre un écart, avec le résultat expérimental pour la face (111).

En définitive, le mécanisme que nous proposons dans les conditions de nos expériences suppose l'existence en permanence d'un composé superficiel. Il paraît justifié par l'application de la théorie du complexe activé et de la thermodynamique statistique, à la détermination de l'entropie.

(*) Séance du 17 décembre 1973.

(1) D. Mollimard, J. Bardolle, D. Simon, C. Perrin et G. Dalibard, *Rev. Phys. appl.*, 1970, p. 599-608.

(2) D. Simon et J. Bardolle, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1800.

(3) D. Simon, *Thèse de 3e cycle*, Faculté des Sciences, Orléans, 2 avril 1971.

(4) H. H. Farrell et Myrow Strongin, *Surface Science*, 38, 1973, p. 18-30.

Laboratoire de Chimie des Solides,
Faculté des Sciences,
45100 *Orléans*-02

et

Centre de Recherches du C. N. R. S.
sur la Chimie de la Combustion
et des Hautes températures,
45100 *Orléans*-02.

CHIMIE MINÉRALE. — *Electromigration de l'hydrogène et du deutérium dans le titane et le zirconium*. Note (*) de MM. **Albert Hérold**, **Jean-Francois Marêché** et **Jean-Claude Rat**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydrogène et le deutérium contenus dans le titane et le zirconium sous forme de solution solide migrent sous l'action du courant électrique et dans le sens de dernier. A 800°C, les débits sont proportionnels à l'intensité du courant, mais non à la racine carrée de la pression. Des mesures de solubilité et de résistivité, faites sur les mêmes échantillons, permettent le calcul des mobilités électriques et la comparaison avec celles déduites des coefficients de diffusion thermique.

La méthode précédemment mise au point sur d'autres métaux [(1) à (6)] a été utilisée pour étudier l'électromigration de l'hydrogène et du deutérium dans le titane et le zirconium. Le faible domaine de stabilité de la solution solide nous a amenés à travailler à 800°C avec une pression de gaz voisine de 80 mm de mercure.

Le transport a lieu dans le sens du courant, les atomes dissous sont donc chargés positivement, comme dans le cas du palladium et des métaux de transition du groupe V. Les débits sont proportionnels à l'intensité du courant tant que celle-ci reste assez faible pour éviter l'échauffement du fil; ils sont importants : de 30 à 80 mm^3 par ampère et par heure suivant le métal considéré, au lieu de 2,60 pour le palladium à la même température. Des mesures réalisées à différentes pressions nous montrent qu'ils ne sont pas proportionnels à la racine carrée de la pression du gaz, ce qui était prévisible pour des métaux ne suivant pas la loi de Sieverts.

La connaissance des débits gazeux permet de calculer les mobilités apparentes des particules dans le métal, produit de leur charge par leur mobilité vraie. Dans ce calcul interviennent les solubilités des gaz dans les métaux ainsi que les résistivités électriques.

Les solubilités ont été déterminées au laboratoire à l'aide d'un picnomètre décrit dans un précédent article (7) à la pression de gaz utilisée en électromigration. Les résistivités des métaux hydrogénés ont été mesurées directement sur les fils mis en place dans les appareils d'électromigration. A 800°C, la mobilité de l'hydrogène est voisine de $3,2.10^{-4}$ $cm^2/s.V$ dans le titane et de $2,5.10^{-4}$ $cm^2/s.V$ dans le zirconium. Le remplacement de l'hydrogène par du deutérium donne un débit gazeux de même sens et de grandeur voisine. Le rapport U_H/U_D des mobilités est voisin de 1,9 pour le titane et 1,4 pour le zirconium.

Les résultats de nos mesures ont été comparés aux solubilités déduites des cœfficients de diffusion thermique. Pour le titane les valeurs de la littérature sont très dispersées [(8), (9), (10)]. Les nôtres se rapprochent cependant de celles de Papazoglou (8). Pour le zirconium, nos valeurs sont environ moitié de celles de Kearns (11). Les écarts constatés pourraient tenir au fait que les atomes en insertion portent, comme dans le palladium et ses alliages, des charges inférieures à l'unité. Mais la dispersion des données concernant la diffusion thermique rend aléatoire le calcul de ces charges.

(*) Séance du 25 février 1974.

(1) A. Hérold, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 806.
(2) A. Hérold, *Colloque sur la Diffusion à l'état solide*, C. E. A. Saclay, 1958, p. 133.
(3) A. Hérold et J. C. Rat, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 701.

(4) A. HÉROLD, J. F. MARÊCHÉ et J. C. RAT, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1736.
(5) A. HÉROLD et J. C. RAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 1, 1972, p. 80.
(6) J. F. MARÊCHÉ, J. C. RAT et A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 661.
(7) A. HÉROLD, M. COLIN, J. F. MARÊCHÉ et J. C. RAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 8, 1972, p. 3061.
(8) T. P. PAPAZOGLOU et M. T. HEPWORTH, *Trans. A. I. M. E.*, 242, n° 4, 1968, p. 682.
(9) R. J. WASILEWSKI et G. L. KEHL, *Metallurgia*, 50, 1954, p. 225.
(10) D. L. JOHNSON et H. G. NELSON, *Met. Trans.*, 4, n° 2, 1973, p. 569.
(11) J. J. KEARNS, *J. Nucl. Mater*, 43, n° 3, 1972, p. 330.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et étude des propriétés du sélénolo-*[3.2-*b*] [1] *benzofuranne et de quelques-uns de ses dérivés.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant, Pierre Perin** et **Gilbert Kirsch**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthode générale de synthèse des hétérocycles séléniés récemment décrite ([1]) a été appliquée à la série benzofurannique; elle permet d'accéder, à partir des 2 H-benzofurannones-3 appropriées, aux séléno-[3.2-*b*] [1] benzofurannes correspondants diversement substitués. Cette même réaction convient également pour préparer les dérivés du sélénolo-[3.2-*b*] [1] benzosélénophène.

La réaction générale de condensation des chloro-2-formyl-1 cycloalcènes-1 avec Na_2Se et $BrCH_2COOC_2H_5$ qui nous a conduits aux composés séléniés attendus avec de bons rendements ([1]) peut être étendue aux chloro-3 formyl-2 benzo-[*b*] furannes ([2]); elle nous donne d'emblée, avec des rendements de l'ordre de 25 %, les carbéthoxy-2 sélénolo-[3.2-*b*] [1] benzofurannes diversement substitués ou non (I), (II), (III), (IV) et (V).

L'hydrolyse alcaline de ces esters donne les acides carboxyliques correspondants facilement décarboxylés (quinoléine-poudre de cuivre) en séléno-[3.2-*b*] [1] benzofuranne (VI), en ses dérivés méthylés et chlorés en -7 (VII) et (VIII), et en ses dérivés diméthylés en 5,8 et 5,6 (IX) et (X).

Fig. A

Fig. B

Fig. A	(I)	$R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = H$	
	(II)	$R_4 = R_6 = R_7 = H$,	$R_5 = CH_3$
	(III)	$R_4 = R_6 = R_7 = H$,	$R_5 = Cl$
	(IV)	$R_4 = R_7 = CH_3$,	$R_5 = R_6 = H$
	(V)	$R_4 = R_5 = H$,	$R_6 = R_7 = CH_3$
	(VI)	$R = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = H$	
Fig. B	(VII)	$R = R_4 = R_6 = R_7 = H$,	$R_5 = CH_3$
	(VIII)	$R = R_4 = R_6 = R_7 = H$,	$R_5 = Cl$
	(IX)	$R = R_5 = R_6 = H$,	$R_4 = R_7 = CH_3$
	(X)	$R = R_4 = R_5 = H$,	$R_6 = R_7 = CH_3$
	(XI)	$R = COCH_3$,	$R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = H$

L'acétylation suivant Friedel-Crafts du sélénolo-[3.2-*b*] [1] benzofuranne conduit de façon univoque au dérivé acétylé en 2 (XI).

A partir des chloro-3 formyl-2 benzo (*b*) sélénophènes ([2]) nous accédons facilement et avec des rendements supérieurs à ceux de la série benzo-[*b*] furannique (45 %), aux carbéthoxy-2 sélénolo-[3.2-*b*] [1] benzosélénophènes (XII), (XIII) et (XIV) facilement hydrolysés en les acides correspondants, décarboxylés (90 % de rendement) en les sélénolo-[3.2-*b*] [1] benzosélénophènes (XV), (XVI) et (XVII).

(XII)	$R = COOC_2H_5$,	$R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = H$	
(XIII)	$R = COOC_2H_5$,	$R_4 = R_6 = R_7 = H$,	$R_5 = CH_3$
(XIV)	$R = COOC_2H_5$,	$R_4 = R_6 = R_7 = H$,	$R_5 = Cl$
(XV)	$R = R_4 = R_5 = R_6 = R_7 = H$		
(XVI)	$R = R_4 = R_6 = R_7 = H$,	$R_5 = CH_3$	
(XVII)	$R = R_4 = R_6 = R_7 = H$,	$R_5 = Cl$	

Les structures des composés obtenus ont été vérifiées par l'analyse centésimale et par spectrographie ultraviolette, infrarouge et de RMN ([3]).

L'extension de cette méthode permet d'accéder (avec de faibles rendements) aux tellurophéno-[3.2-*b*] [1] benzofurannes et benzosélénophènes ([4]).

Description des composés nouveaux obtenus :

(I) $C_{13}H_{16}O_3Se$, paillettes beiges (benzène-éther de pétrole), F 91°; acide carboxylique correspondant $C_{11}H_6O_3Se$, paillettes incolores (alcool), F 272°.

(VI) $C_{10}H_6OSe$, paillettes incolores (alcool), F 57°; picrate $C_{16}H_9O_8SeN_3$, paillettes rouge brique (alcool absolu), F_{inst} 161°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{23}H_{11}O_8SeN_3$, paillettes jaune orangé (alcool absolu), F_{inst} 101°. Dérivé acétylé en 2 (XI) $C_{12}H_8O_2Se$, paillettes incolores (alcool), F 179,5°.

(II) $C_{13}H_{10}O_2Se$, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 89°; acide correspondant $C_{12}H_8O_3Se$, paillettes beiges (alcool), F 266°.

(VII) $C_{11}H_8OSe$, paillettes jaune pâle (alcool), F 124,5°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{24}H_{13}O_8SeN_3$, paillettes grenat (alcool absolu), F_{inst} 171°.

(III) $C_{13}H_9ClO_3Se$, paillettes jaune pâle (alcool), F 166°; l'acide correspondant fond avec décomposition au-dessus de 270°.

(VIII) $C_{16}H_5ClOSe$, paillettes jaune pâle (alcool), F 77°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{23}H_{10}ClO_8Se$, paillettes brun-rouge (alcool absolu), F_{inst} 161°.

(IV) $C_{15}H_{14}O_3Se$, paillettes jaunes (alcool), F 73°; acide correspondant $C_{13}H_{10}O_3Se$, cristaux beiges (alcool), F 265°.

(IX) $C_{12}H_{10}OSe$, paillettes incolores (alcool), F 36°; picrate $C_{18}H_{13}O_8SeN_3$, aiguilles rouges (alcool absolu), F_{inst} 129°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone, $C_{25}H_{15}O_8SeN_3$, paillettes rouges (alcool absolu), F_{inst} 193°.

(V) $C_{15}H_{14}O_3Se$, huile jaune visqueux, saponifiée et décarboxylée en l'hétérocycle (X) $C_{12}H_{10}OSe$, paillettes jaune pâle (alcool), F 174,5°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{25}H_{15}O_8N_3Se$, paillettes rouge-grenat (alcool absolu), F_{inst} 197°.

(XII) $C_{13}H_{16}O_2Se_2$, huile jaune; acide correspondant $C_{11}H_6O_2Se_2$, paillettes incolores (alcool), F 268°.

(XV) $C_{10}H_6Se_2$, paillettes incolores (alcool), F 104° [F 106° ([5])]; picrate $C_{16}H_9O_7Se_2N_3$, paillettes orangées (alcool absolu), F_{inst} 138° [F 160° ([5])]; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone, paillettes rouges (alcool absolu), F_{inst} 204° [F 208° ([5])].

(XIII) $C_{14}H_{12}O_2Se_2$, paillettes jaune pâle (alcool), F 131°, l'acide correspondant est décarboxylé sans purification en l'hétérocycle (XVI) $C_{11}H_8Se_2$, paillettes incolores (alcool), F 41°; picrate $C_{17}H_{11}O_7Se_2N_3$, paillettes orangées (alcool absolu), F_{inst} 134°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{24}H_{13}O_7N_3Se_2$, cristaux rouge-grenat (alcool absolu), F_{inst} 195°,5.

(XIV) $C_{13}H_9ClO_2Se_2$, paillettes jaune pâle (alcool), F 149°; acide correspondant $C_{11}H_5ClO_2Se_2$ fond avec décomposition à $t > 250°$.

(XVII) $C_{10}H_5ClSe_2$, paillettes jaune pâle (alcool), F 97,5°; picrate $C_{16}H_8ClO_7SeN_3$, paillettes brun-jaune (alcool absolu), F_{inst} 114°; complexe avec la trinitro-2.4.7 fluorénone $C_{23}H_{10}ClO_7Se_2N_3$, paillettes orangé foncé (alcool absolu), F_{inst} 190°.

(*) Séance du 18 février 1974.

(1) P. Cagniant, P. Perin, G. Kirsch et Mme D. Cagniant, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 27.
(2) P. Cagniant et G. Kirsch, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(3) P. Perin, *Thèse de 3e cycle* (en cours).
(4) P. Cagniant et G. Kirsch, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(5) E. Iteke, L. Christiaens et M. Renson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4767.

Université de Metz,
Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
île du Saulcy,
57000 *Metz.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude spectroscopique des conformations prises par une molécule modèle dipeptidique achirale stériquement encombrée dérivée de l'acide α-amino-isobutyrique.* Note (*) de MM. **Michel Marraud** et **Jean Néel**, présentée par M. Georges Champetier.

Les conformations prises, en solution dans un milieu inerte (CCl_4), par une molécule dipeptidique achirale dérivée de l'acide α-amino-isobutyrique, ont été étudiées par spectroscopie infrarouge. Les formes C_5 et C_7 antérieurement reconnues dans le cas de composés analogues obtenus à partir d'α-aminoacides naturels asymétriques, ont été de nouveau identifiées. Il ne semble pas que la présence de deux substituants méthyle sur l'atome de carbone C^α modifie très profondément le comportement conformationnel de ce segment peptidique particulier.

INTRODUCTION. — La molécule (I) dérivée de l'acide α-amino-isobutyrique a récemment été l'objet de calculs théoriques ayant pour but d'en déterminer les conformations les plus stables :

(I) $$CH_3-C^1O^1-N^1H^1-C^\alpha(C^\beta H_3)_2-C^2O^2-N^2H^2-CH_3.$$

Une première analyse due à V. Z. Pletnev et coll. ([1]) est fondée sur l'utilisation de fonctions potentiel d'interaction. Elle conduit à ranger, par ordre de stabilité décroissante, une forme C_5 ($\Phi = \Psi = 180°$), une disposition décrite par les angles $\Phi = -52,3°$, $\Psi = -46,2°$, voisins de ceux qui caractérisent l'hélice-α et enfin une conformation C_7 ($\Phi = -63,5°$, $\Psi = 71,0°$).

Le même problème a été presque simultanément abordé par A. W. Burgess et S. J. Leach ([2]) qui rapportent que leurs conclusions dépendent de la méthode de calcul employée. En effet, une étude réalisée à partir d'un modèle de « sphères dures » les conduit à n'envisager qu'une seule forme stable dont les paramètres ($\Phi = \Psi = -50°$) sont proches des valeurs associées à l'hélice-α. Au contraire, l'utilisation d'un programme P. C. I. L. O. élargit l'espace conformationnel autorisé et attribue la stabilité maximale aux dispositions C_7 ($\Phi = -70°$, $\Psi = 70°$ et symétrique). Pour des raisons principalement liées à la symétrie de la molécule achirale examinée, cette seconde solution est rejetée au profit de la première et ce choix est aussi motivé par l'affirmation que l'analyse P. C. I. L. O. surestime la stabilité de la forme C_7.

Il nous semble donc utile de rapporter les observations spectroscopiques que nous avons faites sur le composé (I) en question.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET INTERPRÉTATION. — Nos essais ont été effectués par spectroscopie infrarouge, dans des conditions qui ont déjà été décrites [([3]), ([4]), ([5])], en opérant, à 25°C, avec des solutions dans CCl_4 dont la dilution (10^{-4} mole.l^{-1}) était suffisante pour que le soluté ne soit pas autoassocié. Nous avons surtout examiné l'intervalle de fréquences 3 200-3 500 cm^{-1} dans lequel on observe les vibrations

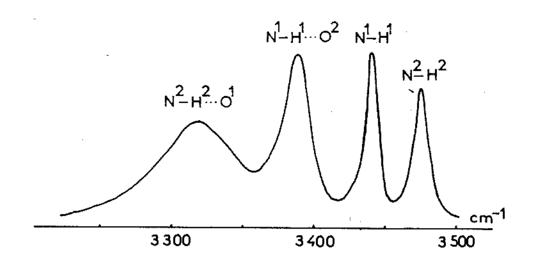
d'élongation ν (N – H). Pour interpréter cette partie du spectre, nous avons simultanément étudié deux composés homologues N-méthylés (II) et (III) :

(II) $CH_3-C^1O^1-N^1(CH_3)-C^\alpha(C^\beta H_3)_2-C^2O^2-N^2H^2-CH_3$,

(III) $CH_3-C^1O^1-N^1H^1-C^\alpha(C^\beta H_3)_2-C^2O^2-N^2(CH_3)_2$.

Le profil qui caractérise le composé (I) (tableau et figure) présente quatre bandes; il ne diffère donc pas notablement des spectres obtenus avec les modèles dipeptidiques analogues dont la molécule contient un atome de carbone asymétrique [(3), (4), (5)].

On y distingue, à 3 315 cm^{-1}, un large maximum, qui n'existe pas dans le tracé correspondant au dérivé (III) et que nous associons à l'existence d'une liaison hydrogène $H^2 \ldots O^1$ stabilisant une conformation C_7.



Spectre d'absorption infrarouge (3 200-3 500 cm^{-1}) du dipeptide (I) dérivé de l'acide α-amino-isobutyrique.

La bande située à 3 388 cm^{-1} n'a pas d'équivalent sur le spectre du composé (II). Tenant compte d'un déplacement de 18 cm^{-1} dû au caractère accepteur de proton plus accentué du carbonyle d'un amide N-disubstitué, on peut la rapprocher de l'absorption qui est observée à 3 370 cm^{-1} dans le cas du dérivé (III). Elle doit être attribuée au vibrateur N^1-H^1 engagé dans une liaison hydrogène avec O^2 et elle révèle donc l'existence de conformères C_5.

TABLEAU

Caractéristiques des spectres d'absorption infrarouge du dipeptide (I) *et des composés modèles* (II) *et* (III) *dans le domaine* 3 200-3 500 cm^{-1} (solvant : CCl_4; concentration : 10^{-4} mole.l^{-1})

	ν (N–H) (cm^{-1}) ([a])				Δν (cm^{-1})	
Composé (*)	$N^2-H^2 \ldots O^1$	$N^1-H^1 \ldots O^2$	N^1-H^1	N^2-H^2	N^1-H^1	N^2-H^2
(I)	3 315 L	3 388 M	3 440 F	3 475 F	52	160
(II)	3 320 L ([b])	–	–	{ 3 477 F 3 460 F }	–	157
(III)	–	3 370 M	3 438 F ([b])	–	68	–

(*) (I) $CH_3—C^1O^1—N^1H^1—C^\alpha(C^\beta H_3)_2—C^2O^2—N^2H^2—CH_3$.
(II) $CH_3—C^1O^1—N^1(CH_3)—C^\alpha(C^\beta H_3)_2—C^2O^2—N^2H^2—CH_3$.
(III) $CH_3—C^1O^1—N^1H^1—C^\alpha(C^\beta H_3)_2—C^2O^2—N^2(CH_3)_2$

([a]) Largeur de bande : L = très large; M = moyenne; F = fine.
([b]) Bande d'absorption de faible intensité.

Enfin les oscillateurs N^1-H^1 et N^2-H^2 qui demeurent libres sont respectivement responsables des maximums localisés à 3 440 et 3 475 cm^{-1} [(3), (4), (5)]. En outre, la première de ces fréquences (3 440 cm^{-1}) indique que la liaison N^1-H^1 est en position *syn* par rapport à $C^\alpha-C^\beta$ (4) et la seconde (3 475 cm^{-1}) est proche de celle que l'on observe avec les pivalamides (6) où le groupe amide est aussi contigu à un atome de carbone tertiaire.

Précisons enfin que le dédoublement de la bande $\nu(N^2-H^2)$ qui est indiqué sur le tableau dans le cas du composé (II) résulte d'une possibilité d'isomérie *cis-trans* de la fonction amide tertiaire. Ce phénomène a déjà été constaté sur les spectres des dérivés de la proline (3).

On peut tirer quelques informations complémentaires des glissements de fréquence $\Delta\nu(N^1-H^1) = 52\ cm^{-1}$ et $\Delta\nu(N^2-H^2) = 160\ cm^{-1}$ dus à la formation des liaisons hydrogène $H^1 \ldots O^2$ (forme C_5) et $H^2 \ldots O^1$ (forme C_7). Le premier est approximativement égal à ceux que nous avions observés avec les modèles dérivés de la glycine [(3), (5)] ce qui nous conduit à penser que les conformations C_5 adoptées par ces molécules achirales sont proches de la disposition étirée plane ($\Phi = \Psi = 180°$). Le second de ces écarts (160 cm^{-1}) est supérieur à celui qui caractérise les espèces asymétriques pour lesquelles $\Delta\nu(N^2-H^2)$ reste compris entre 110 et 140 cm^{-1} [(3) à (6)]. Cette constatation semble indiquer que la liaison hydrogène $H^2 \ldots O^1$ se trouve renforcée dans le cas du dérivé isobutyrique (I) bien que les angles Φ et Ψ ne puissent s'écarter notablement des valeurs $\Phi = -75°$ et $\Psi = 50°$ antérieurement proposés (3).

CONCLUSION. — L'étude spectroscopique des conformations prises, en milieu inerte (CCl_4), par la molécule dipeptidique (I) dérivée de l'acide α-amino-isobutyrique n'a pas révélé de singularité dans le comportement de ce modèle particulier. En effet, elle nous a seulement permis de mettre en évidence l'existence simultanée des conformères que nous désignons usuellement C_5 et C_7. Toutefois, il reste théoriquement possible d'envisager une ou plusieurs dispositions favorisées dans un éventuel ensemble de « formes ouvertes » qui ne seraient stabilisées par aucune liaison hydrogène intramoléculaire. Compte tenu des intensités des bandes d'absorption qui caractérisent les conformations C_5 et C_7, nous considérons comme peu probable que de tels états puissent être très peuplés. Sur le plan expérimental, ils seraient évidemment indétectables par une méthode spectroscopique fondée sur l'observation des perturbations que subissent les vibrateurs $N-H$ et $C=O$ quand ils s'insèrent dans une liaison hydrogène.

(*) Séance du 18 février 1974.

(1) V. Z. Pletnev, E. P. Gromov et E. M. Popov, *Khim. Prir. Soedin.*, 9, 1973, p. 224.
(2) A. Burgess et S. J. Leach, *Biopolymers*, 12, 1973, p. 2599.
(3) M. Avignon, P. V. Huong, J. Lascombe, M. Marraud et J. Néel, *Biopolymers*, 8, 1969, p. 69.
(4) M. Marraud, J. Néel, M. Avignon et P. V. Huong, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 959.
(5) M. T. Cung, M. Marraud et J. Néel, *Ann. Chim.* (Paris), 7, 1972, p. 183.
(6) M. Marraud, *Thèse*, Nancy, 1971.

Laboratoire
de Chimie-Physique macromoléculaire,
C. N. R. S., E. R. A. 23, *E. N. S. I. C.,*
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Cinétique de la chimisorption du toluène sur alumine entre* 200 *et* 400°C. Note (*) de M. **Daniel Duprez**, Mme **Marthe Bastick** et M. **Jack Bastick**, présentée par M. Georges Champetier.

On observe en régime dynamique une chimisorption lente du toluène sur alumine au-dessus de 200°C. La diffusion n'explique pas la lenteur de ce processus; c'est la chimisorption elle-même qui est lente : sa vitesse est notablement augmentée par la présence de traces d'oxygène.

Sur les oxydes, on observe deux types de chimisorption selon la nature de l'adsorbat (1) : le premier, rapide, a généralement lieu à basse température; le second, nettement plus lent, a lieu à des températures plus élevées. C'est ainsi que le toluène et le benzène sont chimisorbés à température élevée (supérieure à 200°C) sur de l'alumine déshydratée à 600°C mais il n'est pas possible de parvenir à la saturation en régime pulsé, alors que la même alumine chimisorbe presque instantanément la plupart des alcanes et des oléfines à la température ambiante.

La chimisorption étant une étape essentielle du processus catalytique, il nous a paru intéressant de rechercher les facteurs qui influent le plus sur la vitesse de chimisorption. Ces facteurs, *a priori* nombreux, peuvent être classés en deux catégories :

a. ceux qui déterminent la vitesse de diffusion du réactif en surface et surtout dans le volume poreux : ce sont essentiellement les paramètres texturaux du solide;

b. ceux qui déterminent la vitesse intrinsèque d'adsorption parmi lesquels on peut citer, évidemment, la nature du couple adsorbant-adsorbat ainsi que tous les facteurs susceptibles de modifier la nature des sites : impuretés du solide, du réactif, du gaz vecteur et parfois sources extérieures de rayonnement (X, ultraviolet etc.).

Nous avons examiné l'influence de ces deux types de facteurs sur la vitesse de chimisorption du toluène sur différentes alumines : l'alumine A « Péchiney », l'alumine AI 120 préparée au laboratoire par hydrolyse d'isopropylate d'aluminium, l'alumine γ cubique « Péchiney ».

1. Facteurs diffusionnels. — Pour expliquer la lenteur d'un processus d'adsorption, on pense tout d'abord aux phénomènes de diffusion dans le solide poreux. Nous avons calculé, dans les conditions expérimentales de l'adsorption en régime pulsé où la diffusion peut jouer un rôle prépondérant, la vitesse de pénétration du réactif dans la porosité : si la concentration à l'intérieur du pore devient suffisamment petite, une partie des sites seulement sera saturée même si la quantité de réactif contenu dans le pic d'injection est nettement suffisante pour saturer la totalité de l'échantillon.

Dans le cas d'une adsorption de type Langmuir, la concentration au temps t en un point d'abscisse x du pore est donnée par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{D}\left[1 + \frac{2 q_0 k}{r(1+kC)^2}\right]\frac{\partial C}{\partial t} \equiv \mu \frac{\partial C}{\partial t}, \qquad (1)$$

où D désigne le coefficient de diffusion en régime de Knudsen;

q_0 la quantité de réactif adsorbée par unité de surface;

k la constante d'adsorption;

r le rayon du pore.

Une solution de cette équation a été donnée (2) lorsque μ est constant et que l'équation du signal à l'entrée du pore $C_0(t)$ est une fonction linéaire du temps. Nous avons généralisé cette résolution de la façon suivante :

— on assimile le signal d'entrée à un pic triangulaire avec traînée : il peut être décomposé en une somme de trois termes linéaires dont les origines sont décalées;

— le coefficient μ n'étant pas constant, on utilise une méthode de calcul aux différences finies.

Nous avons pu ainsi calculer les concentrations $C(x, t)$ pour différentes valeurs de k. Nous avons pris comme valeur de r celle du rayon moyen des micropores de l'alumine A

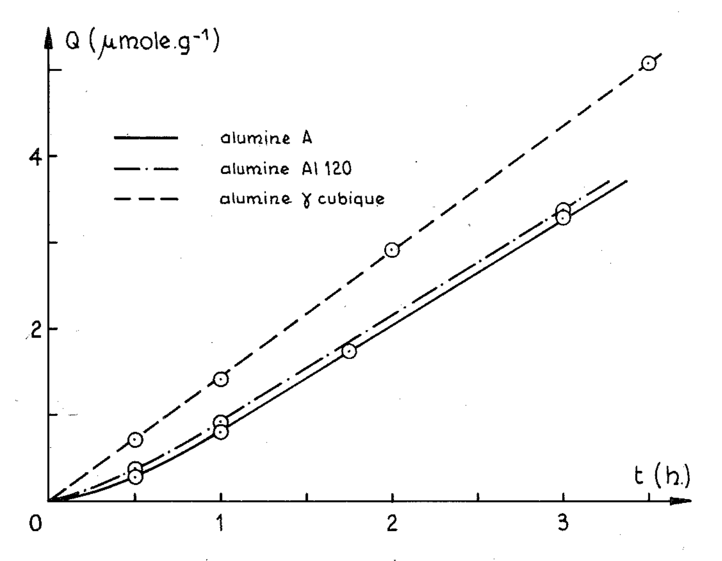


Fig. 1. — Quantités chimisorbées sur différentes alumines en fonction du temps d'adsorption.

soit 20 Å. Le pic admis à l'entrée du pore présente une concentration maximale de 0,75 μmol . cm^{-3} atteinte en 66 s.

Les résultats obtenus montrent que, même pour un pore de 100 000 Å de longueur, la diffusion joue un rôle très minime quel que soit k : la baisse de concentration entre l'entrée et le fond du pore reste inférieure à 0,5 % et le décalage de temps entre le maximum à l'entrée et le maximum au fond est de l'ordre de une seconde.

On peut donc affirmer que la diffusion du réactif dans la porosité est trop rapide pour permettre d'expliquer la lenteur de la chimisorption : en effet, après l'injection d'un pic correspondant au calcul précédent, 7 % seulement des sites sont saturés.

2. Facteurs déterminant la vitesse intrinsèque d'adsorption. — La présence d'impuretés dans l'alumine ne modifie pas notablement la vitesse d'adsorption : l'alumine industrielle A qui contient 0,44 % de sodium et 0,013 % de fer donne des résultats comparables à ceux de l'alumine AI 120 qui ne contient pratiquement pas d'impuretés. Par ailleurs, aux températures où nous étudions la chimisorption du toluène, le fait d'utiliser un gaz vecteur contenant des traces d'eau ne modifie pas non plus la vitesse d'adsorption. Par contre, la présence de traces d'oxygène dans le gaz vecteur s'est avérée très importante. Un tel résultat n'est d'ailleurs pas surprenant : on sait en effet que le pérylène ne

développe rapidement un signal RPE sur les alumines qu'en présence d'air [3]. Pour mettre en évidence l'action de l'oxygène, nous avons opéré de la manière suivante :

a. Dans un premier temps, le gaz vecteur (hélium) est purifié par passage sur une colonne de tamis moléculaire 5 A de 6 m de long et de 1/4″ de diamètre qui retient la quasi-totalité des traces d'eau. Cette élimination de l'eau du gaz vecteur ne modifie pratiquement pas la vitesse d'adsorption : la saturation des différents échantillons est atteinte en 15 mn environ. Sur l'alumine vierge « A » dégazée à 600°C, la quantité chimisorbée est de 26 μmol.g^{-1} rapportée à l'alumine déshydratée, ce qui correspond à un recouvrement de

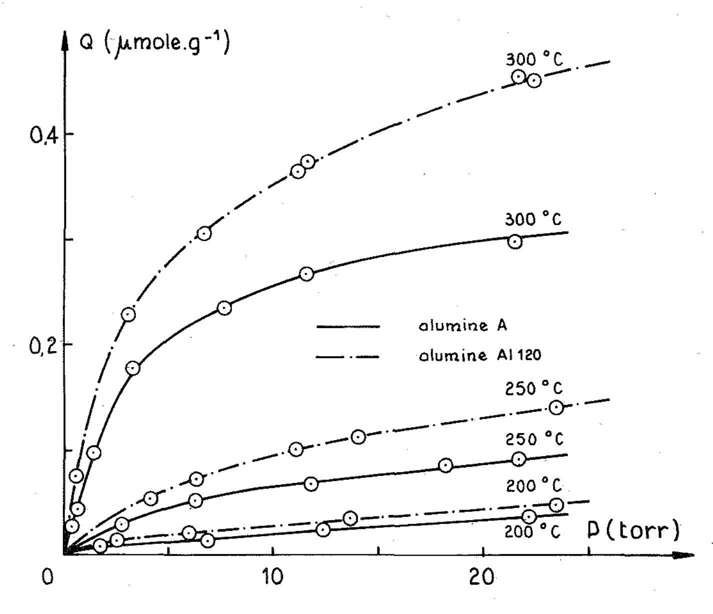


Fig. 2. — Quantités chimisorbées à 200, 250 et 300°C après 30 mn de contact.

$4,4.10^{12}$ sites. cm^{-2}. Entre 250 et 300°C, la quantité fixée est pratiquement indépendante de la température; à 350°C, elle est légèrement inférieure (23,5 μmol.g^{-1}).

Les quantités chimisorbées sont mesurées par thermodésorption conduite jusque 600°C; on ne retrouve pas, alors, l'état initial de la surface : en effet, un tel échantillon n'adsorbe plus que la moitié du toluène fixé lors de la première chimisorption.

b. Dans un deuxième temps, le gaz vecteur est purifié par passage sur la colonne plongée dans l'air liquide : les traces d'eau et d'oxygène sont alors retenues et la chimisorption devient 100 à 1 000 fois plus lente, ce qui est confirmé par les observations faites au laboratoire par spectroscopie infrarouge [4].

Nous avons étudié l'influence, sur la chimisorption, de la température (de 200 à 400°C), de la pression du toluène (de 0,2 à 25 Torr) et du temps d'adsorption (de 0 à 3,5 h). Les résultats sont représentés sur les figures 1 à 3. On constate que :

— à 300°C, les alumines étudiées ne sont pas saturées après 3,5 h d'adsorption (*fig.* 1). En 30 mn de contact, les quantités adsorbées à 200, 250 et 300°C (*fig.* 2) sont de l'ordre de quelques dixièmes de μmol.g^{-1} ce qui représente environ 1 % de la quantité adsorbée à saturation;

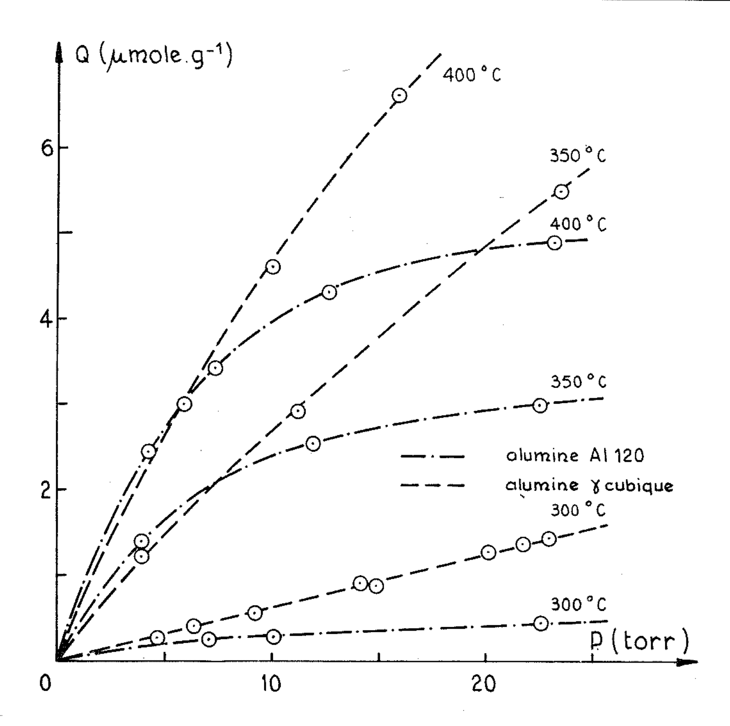


Fig. 3. — Quantités chimisorbées à 300, 350 et 400°C après 30 mn de contact.

— la chimisorption est beaucoup plus rapide à 350 et 400°C bien qu'à ces températures, les quantités fixées à saturation soient plus faibles qu'à 250 et 300°C (*fig.* 3);

— à la différence des adsorptions étudiées dans le cas (*a*), il n'y a pas d'effet de « mémoire » : à la suite d'une désorption, la quantité réadsorbée dans les mêmes conditions demeure identique à la première.

En conclusion, cette étude montre que la diffusion du réactif dans la porosité n'influence pas la vitesse de chimisorption du toluène sur alumine.

Les traces d'eau dans le gaz vecteur ne modifient pas de façon appréciable cette vitesse; par contre en présence de traces d'oxygène la chimisorption est beaucoup plus rapide surtout aux plus basses températures du domaine étudié.

(*) Séance du 4 mars 1974.

(¹) D. O. Hayward et B. M. W. Trapnell dans *Chemisorption*, 2ᵉ éd., Butterworths, Londres, 1964, p. 82.

(²) J. Crank dans *The mathematics of diffusion*, Oxford University Press, Londres, 1967, p. 31.

(³) B. D. Flockhart, J. A. N. Scott et R. C. Pink, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 730.

(⁴) M. Deflin, G. Cornier, M. Baverez et J. Bastick, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 623.

Laboratoire de Physicochimie industrielle,
École Nationale Supérieure
des Industries chimiques,
1, *rue Grandville,*
54042 *Nancy-Cedex.*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Détection de l'effet Smith Topley par mesure de la vitesse de transformation d'un édifice cristallin.* Note (*) de MM. **Gilles Bertrand** et **Michel Lallemant**, présentée par M. Georges Champetier.

La courbe de vitesse d'élimination de l'eau d'un échantillon d'hydrate présente dans un certain domaine de température et de pression des anomalies connues sous le nom d'effet Smith-Topley. Ce travail montre que le même phénomène est détecté si l'on utilise la vitesse de transformation de l'édifice solide. L'étude fut rendue possible grâce à un appareillage permettant d'effectuer simultanément des mesures thermogravimétriques et diffractométriques sur un échantillon unique.

Les courbes de vitesse $v(\mathrm{P})$ de décomposition d'hydrates salins en fonction de la pression présentent, lorsque les contraintes imposées (P, T) sont suffisamment éloignées de l'équilibre initial ([1]), des anomalies qui se traduisent par l'apparition d'un ou de deux extrémums (effet Smith-Topley). Les nombreux travaux concernant ce sujet ([2]) ont toujours été effectués par thermogravimétrie, ce qui conduit à assimiler la vitesse de réaction à celle de l'élimination de l'eau de l'hydrate initial.

Or le processus de départ du gaz étant distinct, dans le mécanisme réactionnel, de celui de la transformation cristalline de l'édifice solide, il convenait dans le cadre de l'étude expérimentale du phénomène de savoir si les anomalies signalées précédemment se retrouvaient en assimilant la vitesse de réaction à celle de la transformation de l'édifice cristallin.

APPAREILLAGE ET MODE OPÉRATOIRE. — Un appareillage, récemment mis au point par N. Gérard ([3]), nous a permis, non seulement d'obtenir cette information, mais de coupler sur *un échantillon unique* la thermogravimérie et la diffraction des rayons X, ce qui conduit simultanément aux deux évaluations de la vitesse et à leur étude comparative. Il se compose essentiellement d'un module de pesée (balance « Setaram PS 50 ») et d'une chambre de diffraction X « C.G.R. » montée dans l'axe horizontal d'un goniomètre θ-θ ([3]). L'ensemble est adapté à l'étude des hydrates.

L'échantillon pulvérulent d'une granulométrie connue et d'une masse de 8 mg environ est saupoudré sur un porte-échantillon d'aluminium de 2 cm^2 de surface et de 3/10 de millimètre d'épaisseur. Un trou en son centre permet le passage de la tête d'un thermocouple de mesure de la température.

Nous soulignons qu'une *attention particulière fut apportée à la disposition des grains sur le porte-échantillon de façon à ce que les informations fournies par les deux méthodes concernent l'ensemble de la population des grains.*

Deux étalonnages durent être effectués. Le premier est nécessité par le fait que le tarage de la balance est modifié selon que le temps zéro est obtenu par mise en pression ou en température de l'enceinte réactionnelle. Il est effectué à l'aide d'un produit inerte dans les conditions d'établissement de l'instant initial. Le second est également indispensable car l'évolution du rapport des intensités d'une raie de diffraction $\mathrm{I}_t/\mathrm{I}_{t_0}$ au cours de la réaction n'est pas une fonction linéaire de la fraction molaire du produit dans le mélange.

La courbe d'étalonnage effectuée selon la technique préconisée par Alexander [4] permet la connaissance de cette fonction et donne la possibilité d'une comparaison quantitative des courbes d'avancement obtenues par thermogravimétrie et diffraction des rayons X.

RÉSULTATS. — *Transformation du sulfate de cuivre trihydraté en monohydrate.* — La déshydratation de la souche de trihydrate, obtenue par décomposition de microcristaux (63 à 90 μ) de pentahydrate conduit dans tout le domaine de pression exploré (0,2 à 10 Torr) à des courbes d'avancement [α (temps)] parfaitement superposables. Qu'elles

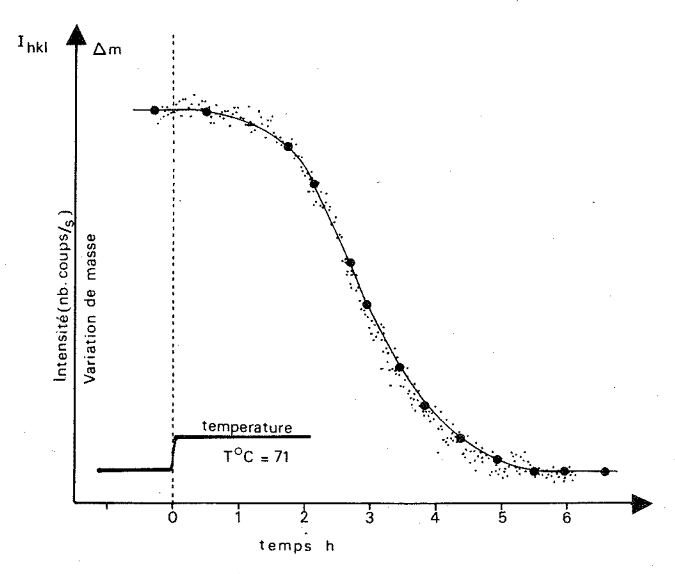


Fig. 1. — Enregistrement des courbes d'avancement relatives à la déshydratation du sulfate de cuivre trihydraté. T = 71°C, P_{H_2O} = 7 Torr. —●—● $\Delta m = f(t)$ perte de masse. —·—· $I_{hkl} = f(t)$ suivie sur la raie (d = 4,40 Å) d'intensité 100 du trihydrate. Les échelles des deux courbes sont ajustées.

soient obtenues par thermogravimétrie ou analyse par diffraction des rayons X (*fig.* 1), on aboutit par conséquent au tracé d'une courbe v(P) unique (*fig.* 2 *a*). Notons également que les extrémums ont même abscisses que celles d'une courbe tracée en utilisant une thermobalance. Nous avons dans une Note précédente [5], étudié la chronologie de l'effet thermique et de la transformation structurale en appliquant à un échantillon disposé en lit épais les méthodes couplées ATD et diffraction des rayons X. Dans ces conditions un défaut de synchronisme fut enregistré dans un domaine limité de pression. L'explication qui en sera donnée dans un article plus détaillé n'introduit pas de contradictions avec les résultats présentés dans cette Note.

Transformation du sulfate de cuivre pentahydraté en trihydrate, — Nous fûmes obligés dans ce cas de suivre sur l'échantillon initial de granulométrie comprise entre 63 et 90 μ la croissance d'une raie de diffraction du trihydrate, étant données les fluctuations d'intensité que subissent les raies du pentahydrate au cours de la transformation [6]. Les résultats sont absolument identiques aux précédents [courbes d'avancement superposables, courbe v(P) unique (*fig.* 2 *b*)] sauf dans le domaine de pression inférieur à 0,5 Torr ce qui est tout à fait normal puisqu'il apparaît dans ce domaine un certain pourcentage de monohydrate.

En conclusion, l'anomalie des courbes v (P) peut concerner soit les processus chimiques de la réaction, c'est ce qui a été avancé jusqu'à présent, soit l'intervention de phénomènes physiques, tels que des transferts, c'est ce que nous tentons de montrer ([1]). Les résultats

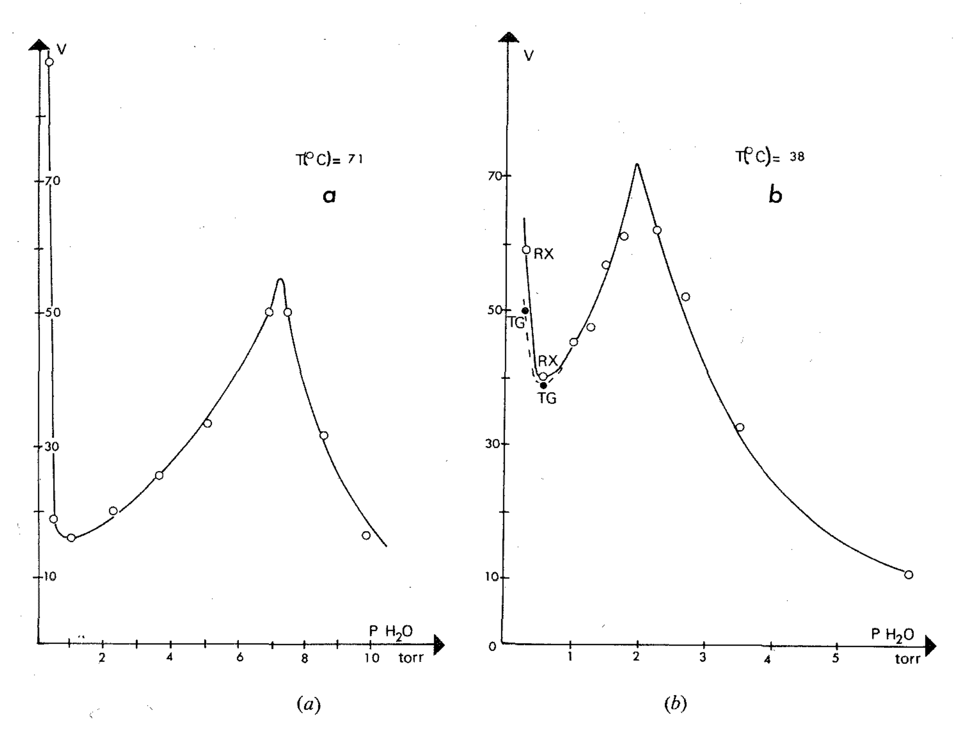


Fig. 2. — Courbes $v = f(P_{H_2O})$. (*a*). Déshydratation $CuSO_4$, $3H_2O \rightarrow CuSO_4$, $H_2O + 2H_2O_{(g)}$. (*b*). Déshydratation $CuSO_4$, $5H_2O \rightarrow CuSO_4$, $3H_2O + 2H_2O_{(g)}$. TG = Thermogravimétrie.

acquis ici ne permettent nullement de trancher mais cette étape de recherche était nécessaire :

1° Pour s'assurer de la valeur à accorder à la vitesse obtenue par thermogravimétrie en tant que mesure de la vitesse de réaction.

2° Pour montrer que les deux types de processus chimiques envisagés conduisent bien au même phénomène.

Nous noterons toutefois qu'il ne faut pas, malgré la coïncidence des courbes d'avancement, se hâter de conclure au synchronisme de l'élimination de l'eau et de la transformation structurale au niveau d'un grain. On doit en effet être bien conscient que ces informations expérimentales sont statistiques et de plus qu'il existe un temps de réponse non négligeable de l'appareil ne permettant pas de détecter la chronologie d'événements très rapprochés dans le temps.

(*) Séance du 4 mars 1974.

([1]) G. BERTRAND, M. LALLEMANT et G. WATELLE-MARION, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, n° 300, 1974, (à paraître).
([2]) Bibliographie de l'article précédent.
([3]) N. GÉRARD, 11 *th Symposium of vacuum technics*, New York, octobre 1973 (à paraître).
([4]) L. ALEXANDER et H. P. KLUG, *Anal. Chem.*, 20, 1948, p. 886.
([5]) M. LALLEMANT, G. WATELLE-MARION, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1775.
([6]) G. BERTRAND, M. LALLEMANT, G. WATELLE-MARION, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 555.

Laboratoire de Recherches
sur la Réactivité des Solides,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences Mirande,
21000 *Dijon.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Mesure d'effets thermo-magnétoélectriques dans diverses solutions aqueuses*. Note (*) de MM. **Alain Olivier** et **Emmanuel Tronel-Peyroz**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous présentons très brièvement le montage expérimental et nous discutons l'échauffement global de la solution occasionné par l'effet Joule. Enfin nous donnons les résultats expérimentaux correspondants aux effets thermo-magnétoélectriques proprement dits mesurés pour des solutions aqueuses de HCl, NaOH, KCl, KNO_3 et NaCl avec des conditions expérimentales variées.

Nous avons déjà mis en évidence les effets thermo-magnétoélectriques dans les solutions aqueuses d'électrolytes et indiqué le principe de la mesure [(1), (2)].

Aussi ne décrirons-nous que brièvement le montage expérimental : Un intensiostat délivre un courant d'électrolyse continu et constant I suivant la direction Ox d'une cellule d'électrolyse, maintenue dans l'entrefer d'un aimant permanent de 0,5 T dont l'induction

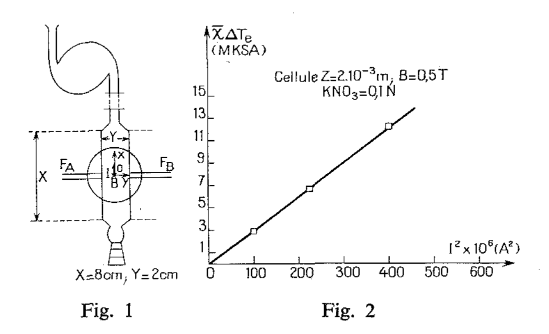


Fig. 1 Fig. 2

magnétique est dirigée suivant Oz; les thermocouples, en cuivre-constantan, placés suivant Oy, sont reliés à un enregistreur « MECI ». Les cellules d'électrolyse (*fig.* 1) portent deux fourreaux de verre F_A et F_B dans lesquels sont introduits les thermocouples. L'ensemble cellule et aimant permanent est placé dans une enceinte calorifugée de $30 \times 50 \times 50$ cm^3 afin de limiter les échanges thermiques et d'obtenir une bonne stabilité de la température. Les résultats sont donnés à $\pm$ 0,013°C.

Nous présentons les deux types de variation de température obtenus dans ces expériences.

1. ÉCHAUFFEMENT GLOBAL DE LA SOLUTION PAR EFFET JOULE. — L'étude de cet échauffement montre que l'équation (3) :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{E^2 \bar{\chi}}{C} - \frac{hA}{VC_p \rho}(T - T_0)$$

est satisfaisante.

Dans cette équation : E est le champ électrique suivant Ox avec $E = I/(Z\bar{\chi}Y)$, I l'intensité du courant d'électrolyse, Z et Y respectivement l'épaisseur et la largeur de la cellule, $\bar{\chi}$ la conductibilité spécifique, C et C_p les chaleurs spécifiques, h le coefficient de transfert de chaleur, V le volume de la cellule, A l'aire de transfert de chaleur de la cellule, ρ la densité de la solution, T_0 la température d'équilibre de la solution quand I = 0 et t le temps.

L'équation précédente permet d'écrire :

$$T_e - T_0 = \Delta T_e = \frac{I^2\,V}{Z^2\,Y^2\,\overline{\chi}\,h\,A} = \frac{MI^2}{\overline{\chi}},$$

où T_e est la température d'équilibre quand I est différent de 0.

La figure 2 représente $\Delta T_e\,\overline{\chi}$ en fonction de I^2.

Nous pouvons :

1° déterminer les valeurs expérimentales (h A/V) caractéristiques de chaque cellule qui sont respectivement de :

Z (m)...................	10^{-3}	2.10^{-3}	3.10^{-3}	4.10^{-3}
(h A/V) × 10^{-4} (MKSA)....	7,6 ± 0,1	1,90 ± 0,15	0,85 ± 0,09	0,49 ± 0,12

2° constater que la température d'équilibre calculée dans les différents cas envisagés correspond à celle que nous avons enregistrée expérimentalement.

La connaissance de ce paramètre T_e s'avère fondamentale pour les interprétations ultérieures [(2), (3), (4)].

2. Effets thermo-magnétoélectriques ΔT. — En l'absence d'induction magnétique B, l'inversion du sens du courant d'électrolyse I est sans effet sur les températures mesurées par les thermocouples, alors qu'en sa présence, cette inversion entraîne un refroidissement de l'un des thermocouples et un échauffement de l'autre qui se produit toujours du côté où se dirige la force magnétoélectrique. Ces effets, bien que faibles, sont ainsi facilement décelables. Les variations $\Delta T = T_e^{+I} - T_e^{-I}$ obtenues par l'un des thermocouples sont égales et opposées aux valeurs données par l'autre; c'est pourquoi (*fig.* 3, 4, 5, 6 et 7), nous ne représentons que les valeurs de ΔT d'un seul thermocouple en fonction du courant d'électrolyse I, T_e^{+I} étant la température d'équilibre correspondant à +I et T_e^{-I} celle correspondant à −I. Toutes les courbes ont la même allure et nous constatons que : ΔT est d'autant plus grand que le courant d'électrolyse est plus élevé, l'épaisseur Z de la cellule plus petite et la concentration du soluté plus faible.

Enfin nous regroupons (*fig.* 8) les résultats obtenus lorsque les températures d'équilibre de la solution sont identiques à ± 0,5°C près. Dans ce cas, la variation ΔT est une fonction linéaire du courant d'électrolyse. Les allures des courbes des figures 3, 4, 5, 6 et 7 se

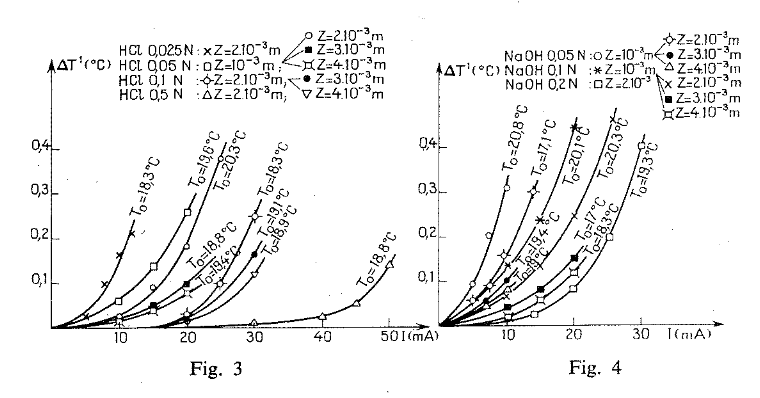


Fig. 3 Fig. 4

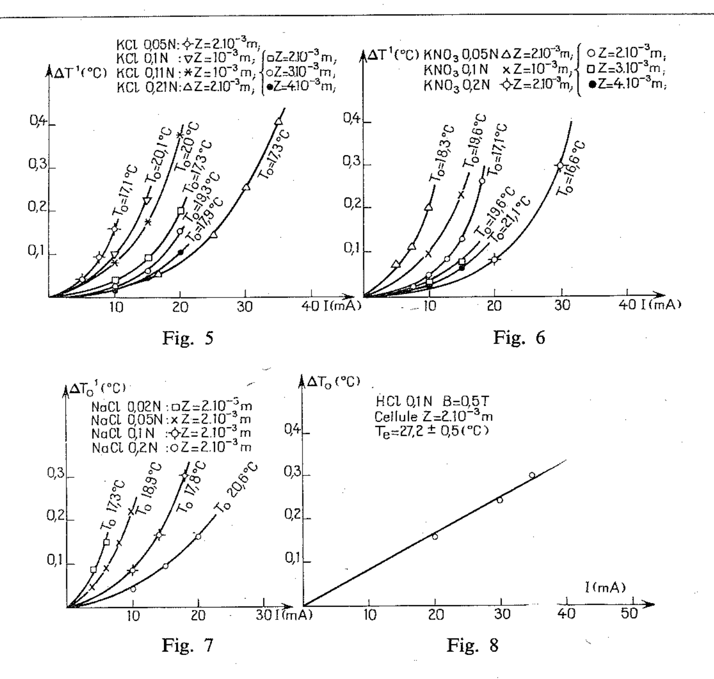


Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

justifient par le fait qu'à chaque valeur du courant d'électrolyse correspond une température d'équilibre différente.

Ces résultats nous autorisent à confronter valablement les valeurs expérimentales aux calculs menés à partir de l'équation de transfert de Boltzmann. Il nous est ainsi possible d'ébaucher une interprétation de ces effets de température [(2), (4)].

(*) Séance du 11 février 1974.

(1) A. Olivier, E. Tronel-Peyroz et D. Laforgue-Kantzer, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1609.

(2) E. Tronel-Peyroz, *Thèse de* 3e *cycle*, Reims (à soutenir le 12 février 1974).

(3) T. Z. Fahidy, Communication personnelle.

(4) E. Tronel-Peyroz et A. Olivier, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 997.

Laboratoire d'Électrochimie,
Faculté des Sciences de Reims,
Moulin de la Housse,
B. P. n° 347,
51062 *Reims-Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèses de polymères téléchéliques hydroperoxydés*. Note (*) de MM. **Jean Brossas**, **Jean-Marie Catala**, **Gilbert Clouet** et Mme **Zlatka Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons synthétisé par oxydation anionique à l'aide d'un courant d'oxygène sur des polymères vivants, une série d'oligomères et de polymères mono- et dihydroperoxydés téléchéliques. Nous avons effectué une étude systématique de la réaction d'oxydation des carbanions, et utilisé ces polymères hydroperoxydés monodispersés, comme promoteurs macromoléculaires en vue d'effectuer une copolymérisation radicalaire. Des copolymères biséquencés polystyrène-polyméthacrylate de méthyle et triséquencés ont été réalisés par cette voie.

La synthèse de polymères peroxydés, a été effectuée dans un certain nombre de cas, soit par dégradation oxydative, en présence d'AIBN ([1]), soit sous l'action d'un rayonnement γ en présence d'oxygène ([2]), soit enfin par désactivation d'extrémités anioniques vivantes par des dérivés peroxydiques ([3]). Ces polymères présentent une structure de type P—O—O—P, ou possèdent des groupements hydroperoxyde répartis au hasard sur la chaîne macromoléculaire. La désactivation par l'oxygène, d'extrémités anioniques a été mentionnée dans un certain nombre de publications [([4]), ([5])]; notamment M. Szwarc observait la formation d'un gel et concluait à un couplage. Pour notre part nous avons étudié la réaction d'oxydation d'extrémités anioniques de polymères vivants, par l'oxygène et constaté qu'elle pouvait permettre la synthèse de polymères hydroperoxydés en bout de chaîne.

Il existe une grande similitude entre l'oxydation des réactifs de Grignard ([6]) et l'oxydation d'anions polymériques.

Dans un premier temps il y a formation d'un peroxyde alcalin suivant la réaction (1) :

$$P^{(-)}Li^{(+)} + O_2 \rightarrow P-O-O^{(-)}Li^{(+)}, \qquad (1)$$

$$P-O-O^{(-)}Li^{(+)} + P^{(-)}Li^{(+)} \rightarrow 2P-O^{(-)}Li^{(+)}. \qquad (2)$$

Au cours d'une deuxième étape (2), le peroxyde lithié est transformé en alcoolate sous l'action d'un carbanion non oxydé. Ce type de réaction secondaire est classique dans le cas de la fonctionnalisation des polymères anioniques notamment lors de la carboxylation [([7]), ([8])]. En favorisant la réaction (2) par utilisation d'un défaut d'oxygène par rapport aux extrémités vivantes nous avons synthétisé des monoalcools et des diols de l'isoprène et du butadiène ([9]) ainsi que des polymères ω, ω'-dihydroxylés ([10]).

Dans le présent travail nous avons voulu éviter la réaction secondaire (2) pour conserver les structures peroxydiques initiales. En se plaçant dans un grand excès d'oxygène nous avons pu constater après hydrolyse l'existence d'hydroperoxydes. Ceux-ci ont été mis en évidence et dosés quantitativement par la méthode du leuco de bleu de méthylène [([11]), ([12])]. Celle-ci consiste à réoxyder à l'aide de nos produits une solution de leuco base de bleu de méthylène. A l'aide d'un colorimètre, on détermine la densité optique de ces solutions. Le taux de peroxydes présent est obtenu en comparant les résultats à ceux donnés par des solutions étalonnées de peroxyde de benzoyle.

Cette méthode de dosage a été appliquée à des oligomères mono- et dihydroperoxydés que nous avons synthétisés en utilisant des initiateurs mono- ou bifonctionnels.

TABLEAU

Monomères	Initiateurs	M_n théorique	M_n osmomètre à tension de vapeur	Nombre de groupements O–O par chaîne
Styrène	Naphtalène-Li	4 000	4 270	2,1
α-méthyl-styrène	α-méthyl-styrène-Li	2 500	2 600	2
Isoprène	Naphtalène-Li	3 000	2 800	1,8
Styrène	Bu-Li second.	6 000	5 800	1

La comparaison des masses moléculaires théoriques et déterminées par osmométrie prouve qu'il n'y a pas de réaction de couplage lors de la première étape de l'oxydation anionique. La réaction de peroxydation peut être considérée comme pratiquement quantitative aux erreurs de mesure près.

Nous avons synthétisé d'autre part des polymères ayant deux groupements perester, en milieu de chaîne, en faisant réargir un polystyryle lithié monoperoxydé sur un dichlorure d'acide :

$$2\,P-O-O^{(-)}\,Li^{(+)}+\varphi-\left(\begin{array}{c}O\\ \|\\ C\\ |\\ Cl\end{array}\right)_2 \rightarrow P-O-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\varphi-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O-P+2\,Li^{(+)}Cl^{(-)}.$$

Des prélèvements ont été effectués avant et après addition du dichlorure de téréphtaloyle. Les masses calculées à partir des courbes GPC de ces échantillons indiquent une réaction de couplage de la chaîne macromoléculaire. Le dosage au leuco de bleu de méthylène met en évidence les deux groupements perester situés en milieu de chaîne.

Enfin des polystyrènes mono- et dihydroperoxydés ont été utilisés comme amorceurs de polymérisation radicalaire selon le processus suivant :

$$P-O-OH \rightarrow PO^{\bullet}+OH^{\bullet}$$

$$P-O^{\bullet}+M \rightarrow P-OM^{\bullet}, \quad \ldots.$$

L'amorçage par les groupements $OH^{\bullet}$ est évité en utilisant du sulfate ferreux. En prenant du méthacrylate de méthyle et un polystyrène hydroperoxydé nous avons eu réamorçage radicalaire avec formation de copolymère. Les produits bruts ont été caractérisés par chromatographie liquide GPC à l'aide d'un appareil équipé d'un réfractomètre et d'un détecteur ultraviolet sensible seulement à la séquence polystyrénique ($\lambda = 254$ nm). Les deux courbes obtenues pour chaque produit, présentent une double distribution; l'une correspond à l'homopolymère de départ n'ayant pas réagi, l'autre au copolymère séquencé PS-PMMA ou PMMA-PS-PMMA suivant l'amorceur. D'autre part des fractionnements utilisant le couple solvant benzène-chlorobenzène et éther de pétrole comme précipitant ont été effectués sur les différents copolymères bruts. Ils ont permis de précipiter le copolymère entre le γ du polystyrène (0,4) et celui du polyméthacrylate de méthyle (0,6). L'obtention de copolymères a été confirmée par l'étude des spectres de RMN et les courbes de GPC des différentes fractions.

CONCLUSION. — L'oxydation d'extrémités anioniques permet de synthétiser des oligomères et des polymères téléchéliques mono- et dihydroperoxydés. Ce sont des amorceurs qui présentent une séquence relativement monodispersée de par leur processus de synthèse, et qui laissent entrevoir la possibilité d'effectuer des séquençages irréalisables anioniquement.

(*) Séance du 25 février 1974.

(1) G. RIESS et A. BANDERET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 733.
(2) A. CHAPIRO, *J. Polymer. Sci.*, 48, 1960, p. 109; *European Polym., J.* 4, 1968, p. 627.
(3) G. RIESS et F. PALACIN, *I. U. P. A. C.*, Helsinki, Preprint I, 1971, p. 123.
(4) Sumitomo Chemical Co., Osaka, Japan DRP Offen, 2.009.066, 1971.
(5) H. BRODY, H. RICHARDS et M. SZWARC, *Chem. Ind.* (London), 45, 1958, p. 1473.
(6) WALLENG et BUCKLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5032.
(7) K. HAYASHI et C. S. MARVEL, *J. Polymer. Sci.*, A-2, 1964, p. 2571.
(8) D. P. WYMAN, V. R. ALLEN et T. ALTARES, *J. Polymer Sci.*, A-2, 1969, p. 4540.
(9) J. BROSSAS, C. PINAZZI et F. CLOUET, *J. Polymer Sci.*, 11, 1973, p. 1517.
(10) J. BROSSAS et G. CLOUET, *Die Makromol. Chem.* (sous presse).
(11) K. ÜBERREITER et K. SORGE, *Angew. Chem.*, 68, 1956, p. 352.
(12) L. DULOG, *Z. Anal. Chem.*, 202, 1964, p. 192.

C. N. R. S.,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg-Cedex.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *Affinement de la structure par les rayons* X, *du sulfoxyde du* trans-*diméthyl*-2.5 cis *isopropylidène dioxy*-3.4 *thiophanne, composé modèle de la biotine.* Note (*) de Mlle **Cécile Stora**, présentée par M. Georges Champetier.

La conformation bateau-chaise de la molécule a été confirmée [1] avec, dans le cycle thiophannique, le soufre en *endo*, la liaison S—O équatoriale, les deux méthyles en position équatoriale et axiale et, dans le cycle dioxolanne, le carbone diméthylé en *exo*. Le facteur d'accord R = 0,068.

Une première étude aux rayons X [1] de ce sulfoxyde avait fourni sans ambiguïté les coordonnées des 13 atomes de soufre, carbone et oxygène contenus dans l'unité asymétrique de la maille. A ce stade (R = 0,14), deux séries-différences successives ont mis en évidence d'abord 10 puis 14 des 16 atomes d'hydrogène de la molécule. Les coordonnées des 2 hydrogènes manquants [H (1) sur C (1) et H (23) du méthyle C (2)], ont été calculées théoriquement et maintenues constantes durant la suite des calculs. Elles ont été introduites

TABLEAU I

Coordonnées atomiques finales et $\sigma \times 10^4$

Atome	X/A	Y/B	Z/C
S	0,7074 (2)	0,4474 (2)	0,5558 (2)
C (1)	0,8313 (6)	0,3297 (9)	0,6575 (6)
C (2)	0,9585 (6)	0,4093 (10)	0,6623 (7)
C (3)	0,8152 (6)	0,1493 (8)	0,6097 (5)
C (4)	0,7975 (6)	0,0315 (9)	0,4386 (6)
C (5)	0,8115 (7)	0,8445 (9)	0,4608 (6)
C (6)	0,8212 (7)	0,0873 (11)	0,3300 (7)
C (7)	0,6778 (6)	0,1180 (9)	0,5443 (6)
C (8)	0,6033 (6)	0,2737 (9)	0,5522 (6)
C (9)	0,5492 (6)	0,2803 (9)	0,6472 (6)
O (1)	0,6759 (4)	0,5900 (6)	0,6204 (4)
O (2)	0,6793 (4)	0,0897 (6)	0,4334 (4)
O (3)	0,8768 (4)	0,1223 (5)	0,5287 (4)
H (1)	0,847 (0)	0,323 (0)	0,575 (0)
H (21)	0,037 (53)	0,371 (74)	0,665 (50)
H (22)	0,920 (0)	0,380 (0)	0,573 (0)
H (23)	0,977 (54)	0,535 (76)	0,684 (49)
H (3)	0,848 (43)	0,065 (65)	0,655 (39)
H (51)	0,911 (50)	−0,183 (72)	0,467 (47)
H (52)	0,797 (55)	−0,199 (73)	0,519 (48)
H (53)	0,769 (50)	0,806 (74)	0,392 (48)
H (61)	0,905 (56)	0,063 (87)	0,339 (54)
H (62)	0,822 (58)	0,234 (84)	0,319 (52)
H (63)	0,817 (59)	0,983 (90)	0,321 (55)
H (7)	0,651 (45)	0,015 (67)	0,579 (41)
H (8)	0,554 (44)	0,285 (64)	0,480 (42)
H (91)	0,604 (50)	0,257 (73)	0,725 (46)
H (92)	0,498 (50)	0,401 (69)	0,693 (44)
H (93)	0,508 (50)	0,178 (72)	0,660 (45)

TABLEAU II

Coefficients de température anisotropes finals et leur $\sigma \times 10^4$,
suivis du coefficient de température isotrope B

Atome	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B
S	96 (2)	117 (3)	89 (2)	17 (2)	39 (1)	4 (2)	4,3
C (1)	79 (7)	162 (15)	90 (7)	4 (8)	21 (5)	− 17 (8)	4,7
C (2)	70 (7)	272 (21)	199 (11)	−46 (10)	21 (7)	−143 (13)	6,8
C (3)	82 (7)	104 (13)	89 (7)	12 (8)	25 (6)	19 (8)	4,1
C (4)	99 (8)	167 (16)	79 (7)	0 (10)	38 (6)	− 11 (9)	4,7
C (5)	129 (9)	152 (16)	126 (9)	− 2 (10)	50 (7)	− 31 (10)	5,6
C (6)	183 (12)	267 (23)	144 (10)	28 (10)	85 (9)	9 (13)	7,6
C (7)	70 (7)	158 (16)	93 (7)	10 (8)	18 (6)	3 (9)	4,4
C (8)	86 (7)	180 (16)	73 (6)	6 (9)	19 (5)	3 (8)	4,7
C (9)	117 (9)	210 (18)	95 (7)	−16 (10)	53 (7)	− 7 (9)	5,4
O (1)	132 (6)	148 (10)	118 (5)	30 (6)	39 (4)	− 13 (6)	5,8
O (2)	91 (6)	245 (12)	86 (5)	23 (6)	22 (4)	− 31 (6)	5,2
O (3)	94 (5)	137 (9)	110 (5)	− 5 (5)	46 (4)	− 31 (6)	4,7

TABLEAU III

a. Distances interatomiques et leur $\sigma \times 10^3$, *en* Å

S —C (1)	1,842 (7)	H (21)—C (2)	0,93 (64)
S —C (8)	1,822 (7)	H (22)—C (2)	1,09 (0)
S —O (1)	1,506 (5)	H (23)—C (2)	1,04 (61)
C (1)—C (2)	1,573 (10)	H (3)—C (3)	0,89 (50)
C (1)—C (3)	1,551 (9)	H (51)—C (5)	1,14 (61)
C (3)—C (7)	1,550 (10)	H (52)—C (5)	0,87 (59)
C (3)—O (3)	1,419 (8)	H (53)—C (5)	0,90 (58)
C (4)—C (6)	1,534 (11)	H (61)—C (6)	0,95 (54)
C (4)—O (2)	1,413 (9)	H (62)—C (6)	1,18 (52)
C (4)—O (3)	1,409 (8)	H (63)—C (6)	0,84 (72)
C (7)—C (8)	1,530 (10)	H (7)—C (7)	1,02 (68)
C (7)—O (2)	1,407 (8)	H (8)—C (8)	0,91 (50)
C (8)—C (9)	1,503 (10)	H (91)—C (9)	1,00 (56)
H (1)—C (1)	1,10 (0)	H (92)—C (9)	1,24 (57)
		H (93)—C (9)	0,99 (59)

b. Angles de valence et σ *en degrés.*

C (1)—S —C (8)	89,1 (0,3)	C (6)—C (4)—O (2)	107,3 (0,6)
C (1)—S —O (1)	106,1 (0,3)	C (6)—C (4)—O (3)	108,2 (0,6)
C (8)—S —O (1)	109,1 (0,3)	C (6)—C (4)—C (5)	114,2 (0,5)
S —C (1)—C (2)	108,8 (0,5)	O (2)—C (4)—C (5)	112,3 (0,6)
S —C (1)—C (3)	103,6 (0,4)	O (2)—C (4)—O (3)	103,5 (0,5)
C (2)—C (1)—C (3)	112,8 (0,6)	O (3)—C (4)—C (5)	110,9 (0,6)
C (1)—C (3)—C (7)	109,4 (0,5)	C (3)—C (7)—C (8)	109,2 (0,6)
C (1)—C (3)—O (3)	113,1 (0,5)	C (3)—C (7)—O (2)	103,0 (0,5)
C (7)—C (3)—O (3)	104,2 (0,5)	C (8)—C (7)—O (2)	111,9 (0,6)
C (4)—O (2)—C (7)	108,4 (0,4)	S —C (8)—C (7)	104,4 (0,5)
C (3)—O (3)—C (4)	108,2 (0,5)	S —C (8)—C (9)	112,4 (0,5)
		C (7)—C (8)—C (9)	117,1 (0,6)

avec celles de tous les autres atomes dans des cycles d'affinement en affectant à chaque hydrogène le facteur de température isotrope invariable de l'atome de carbone auquel il est fixé, alors que tous les paramètres des autres atomes variaient. Le facteur R a atteint la valeur finale de 0,068 sans les plans nuls, après une pondération statistique des F_0 selon une méthode préconisée par Arndt et Willis (2).

Les tableaux de I et IV fournissent les résultats des calculs finals obtenus avec les mêmes programmes que dans l'étude (1) et suivis de leur déviation standard σ, mise entre parenthèses (3). Leur examen indique que la précision des mesures est faible, par suite de l'absorption non corrigée des cristaux (μ = 21,7) et de leur sublimation assez rapide (1), donc de l'agitation thermique élevée des atomes, celle des quatre méthyles en particulier (tableau II). C'est pourquoi deux hydrogènes n'ont pu apparaître et les angles comportant des hydrogènes n'ont pas été publiés [leur valeur moyenne pour les méthyles est de 103° autour de C (2), de 110° autour de C (5), de 115° autour de C (6) et de 101° autour de C (9)].

TABLEAU IV

Planéité de la molécule :
distances des atomes d (Å) × 10³ *aux différents plans consécutifs, suivies de* σ (Å) × 10³.

A. *Cycle thiophännique*

a. Plan défini par C (8), S, C (1) :

	d (σ)		d (σ)		d (σ)
C (8)........	0 (0)	O (1)........	−1360 (4)	C (7)........	1020 (7)
S...........	0 (0)	C (2)........	400 (7)	C (9)........	−1385 (7)
C (1)........	0 (0)	C (3)........	986 (6)		

b. Plan partiel défini par C (1), C (3), C (7), C (8) :

	d (σ)		d (σ)		d (σ)
C (1)........	8 (6)	S...........	898 (2)	C (2)........	740 (7)
C (3)........	−14 (6)	O (1)........	369 (4)	C (4)........	1584 (7)
C (7)........	14 (7)	O (2)........	1240 (4)	C (9)........	−1367 (7)
C (8)........	− 8 (6)	O (3)........	1140 (4)		

B. *Cycle dioxolanne*

a. Plan partiel défini par C (3), C (7), O (2), O (3) :

	d (σ)		d (σ)		d (σ)
C (3)........	28 (6)	O (3)........	— 20 (4)	C (6)........	177 (8)
C (7)........	−28 (6)	C (4)........	− 490 (5)	C (8)........	1200 (7)
O (2)........	20 (4)	C (5)........	−2014 (8)		

b. Plan partiel défini par O (2), O (3), C (4) :

	d (σ)		d (σ)		d (σ)
O (2)........	0 (0)	C (3)........	− 727 (6)	C (5)........	−1234 (7)
O (3)........	0 (0)	C (7)........	− 798 (6)	C (6)........	1316 (8)
C (4)........	0 (0)				

C. *Plan passant par* S, O (1), C (4), C (5), C (6)

	d (σ)		d (σ)		d (σ)
S...........	26 (2)	C (6)........	4 (8)	O (2)........	1065 (4)
O (1)........	−17 (5)	C (1)........	−1306 (6)	C (3)........	− 814 (6)
C (4)........	−24 (7)	C (8)........	1265 (6)	C (7)........	740 (7)
C (5)........	11 (7)	O (3)........	−1152 (4)		

Toutefois la différence de 0,07 Å observée entre les longueurs des liaisons des deux méthyles du cycle thiophannique (tableau III), paraît significative (σ = 0,01 Å). Les deux distances S–C de 1,82 et 1,84 Å, ainsi que la distance S–O = 1,506 Å, semblent nettement plus longues que celles (S–C = 1,795 et 1,806 Å; S–O = 1,495 Å; avec σ = 0,005 Å) du sulfoxyde hexagonal étudié récemment, la chondrine ([4]), où le soufre est lié comme ici à 2 C_{sp^3} et à un oxygène. Les trois liaisons C–C de ce cycle sont, à l'erreur près, égales à 1,55 Å. Dans le cycle dioxolanne, les quatre liaisons aboutissant aux oxygène sont égales à 1,41 Å, valeur proche de celle trouvée pour le dioxolanne ([5]) de 1,42 Å ($\pm$ 0,03 Å), moins précise.

L'étude de la planéité (tableau V) confirme que dans le cycle thiophannique les atomes C (1), C (3), C (7), C (8), sont bien sensiblement dans un même plan ($\sigma = \pm$ 8 et $\pm$ 14 avec $\varkappa^2$ = 11,2). L'atome de soufre en *endo* est à 0,90 Å de ce plan [0,73 Å pour la biotine ([1])]. L'angle des deux plans partiels du cycle est de 132° (142° pour la biotine). La liaison S–O équatoriale est perpendiculaire au plan C (1)–S–C (8), l'atome O (1) s'en trouvant distant de 1,36 Å. Les deux méthyles sont bien l'un axial [C (2)] et l'autre équatorial [C (9)]. L'angle des deux cycles thiophannique et dioxolanne est de 119°, égal à celui de la biotine (118°). Le cycle dioxolanne, lui, est nettement distordu, les atomes C (3), C (7), O (2), O (3), s'écartant plus fortement d'un plan moyen ($\sigma = \pm$ 0,028 et $\pm$ 0,020 avec $\varkappa^2$ = 84). Le carbone C (4) en *exo*, est à une distance de 0,49 Å de ce plan. L'angle des deux plans partiels de ce cycle est de 146°. Enfin la liaison S–O et le groupe C (4)-diméthyle s'écartent encore un peu plus d'un plan moyen (X^2 = 237) qui fait un angle moyen de 88° avec les plans partiels des deux cycles pentagonaux.

L'édification du cristal est assurée par des liaisons de Van der Waals classiques. Les distances intermoléculaires les plus courtes, de valeurs 3,34, 3,38 et 3,43 Å, sont observées entre O (1) (x, y, z) et C (1) puis C (2) tous deux à ($1/2-x$, $1/2+y$, $1/2-z$) et C (8) à ($-x$, $-y$, $-z$). Deux distances de 3,55 Å sont aussi trouvées entre O (2) (x, y, z), O (3) (x, y, z) et les méthyles : C (2) ($1/2+x$, $1/2-y$, $1/2+z$) et C (5) ($-x$, $-y$, $-z$).

(*) Séance du 4 mars 1974.

([1]) C. Stora et A. Marquet, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 97.

([2]) U. W. Arndt et B. T. M. Willis, *Single Crystal Diffractometry*, Cambridge University Press, 1966, p. 269.

([3]) La liste des facteurs de structure est disponible aux Archives originales de la Bibliothèque du Centre de Documentation du C.N.R.S., 26, rue Boyer, Paris 20e, sous le n° 531.

([4]) U. J. Palmer, Kay Sue Lee, Rosalind Y. Wong et J. F. Carson, *Acta Cryst.*, B, 28, 1972, p. 2789.

([5]) W. Shand (1950), *Tables of Interatomic distances*, 1958, M. 151, London, The Chemical Society, Burlington House, W. 1.

Laboratoire de Cristallochimie,
Tour 44,
9, *quai Saint-Bernard,*
75005 *Paris.*

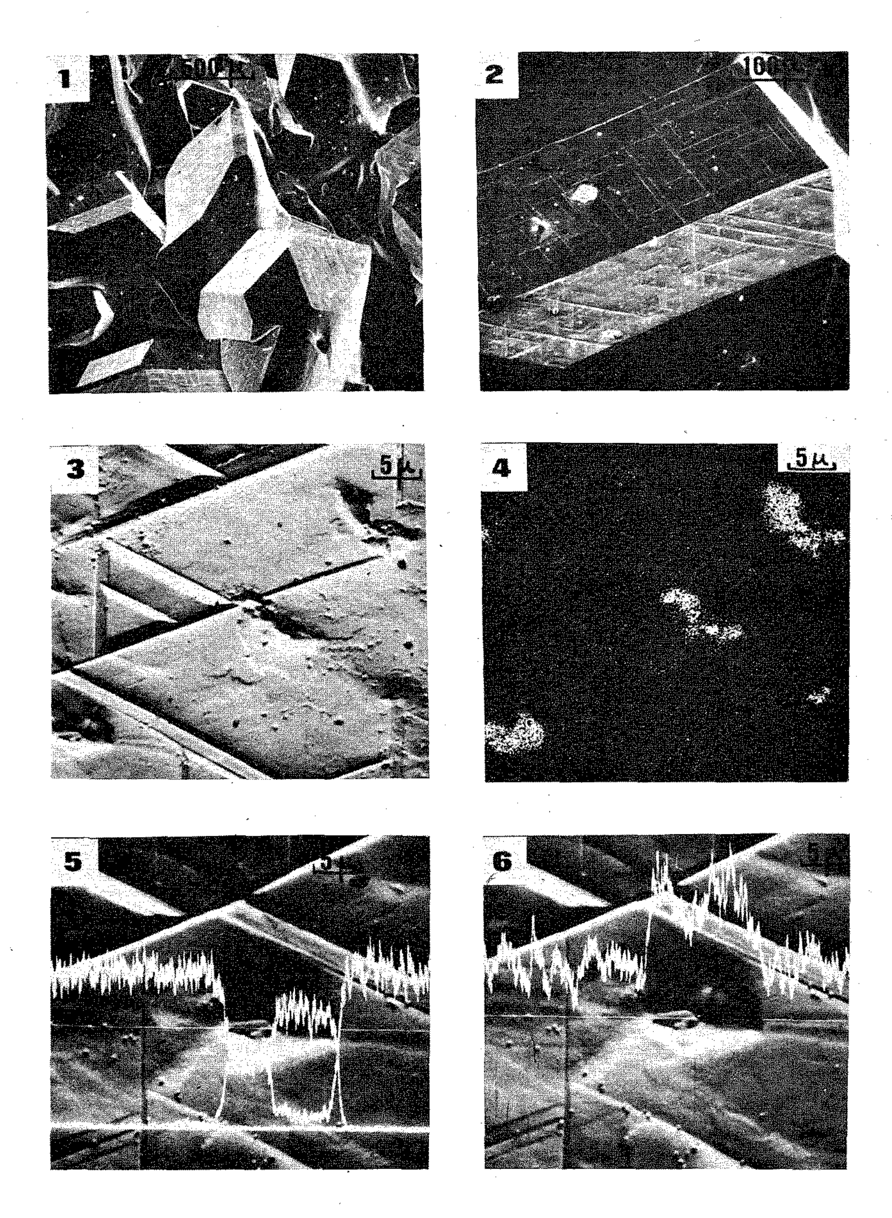
CRISTALLOCHIMIE. — *Sur l'existence systématique de microdomaines d'hétérogénéité dans certains cristaux de sulfures métalliques mixtes. Incidence sur l'interprétation des données radiocristallographiques.* Note (*) de Mme **Marlène Charbonnier** et M. **Michel Murat**, présentée par M. Jean Wyart.

L'utilisation d'un microscope électronique à balayage équipé d'un spectromètre dispersif à rayons X a permis de mettre en évidence l'existence systématique de microdomaines d'hétérogénéité dans des cristaux de sulfures « mixtes » des métaux I B et II B, synthétisés au laboratoire. Ces observations expliquent la complexité des diagrammes de Weissenberg et les anomalies observées sur les diagrammes de poudre.

L'analyse par diffraction X [(1), (2)] des cristaux de type M^{IB} M^{IIB} S, (Cu-Zn-S, Cu-Cd-S; Ag-Zn-S, Ag-Cd-S) préparés par une méthode originale mise au point au laboratoire [(1), (3), (4)] conduit à des résultats quelque peu divergents selon que l'on effectue cette analyse sur poudre ou sur le cristal lui-même. En effet, l'analyse sur poudre, de ces cristaux broyés, met en évidence dans tous les cas la présence de deux ou plusieurs phases correspondant à des sulfures simples. Par contre, l'analyse des cristaux en chambre de Weissenberg semble montrer que ceux qui appartiennent aux systèmes Cu-Zn-S et Cu-Cd-S ont leur propre réseau cristallin alors que ceux du système Ag-Cd-S mettent en évidence un réseau cristallin composite. Les cristaux du système Ag-Zn-S montrent un désordre statistique complet se manifestant sur les diagrammes de cristal tournant par des raies de Debye et Scherrer très floues, malgré un aspect monocristallin presque parfait morphologiquement. Les divergences dans l'analyse radiocristallographique nous ont conduits à analyser ces cristaux à la microsonde de Castaing.

Cette analyse (5) a révélé que les cristaux de tous les systèmes étudiés sont hétérophasés et constitués de microdomaines de sulfure $M^{IIB}S$ répartis dans un substrat de sulfure $M^{IB}S$. La figure se rapporte à l'analyse par microsonde et par microscopie électronique à balayage d'un cristal (cliché 2) choisi dans un agrégat de cristaux du système Cu-Zn-S (cliché 1) contenant 5 at. % de zinc. Le cliché 3 localise la surface examinée à la microsonde et en montre les imperfections. Le cliché 4 donne une image X de la répartition en zinc à la surface du cliché 3. Le sulfure de zinc apparaît sous forme de plages blanches, correspondant parfaitement aux irrégularités de la surface, disséminées dans le sulfure cuivreux (plages sombres). Le cliché 5 montre l'enregistrement de la répartition du cuivre et du zinc selon une ligne quelconque suivie par la microsonde à la surface du cristal et dont le trajet est représenté par une ligne blanche de faible intensité traversant la cavité. Le tracé du bas indique le bruit de fond. Le tracé du haut correspond à la répartition du cuivre. On note une brusque chute des comptages jusqu'à la ligne de base au niveau où la sonde traverse la cavité. Enfin, le tracé qui part de la ligne de bruit de fond et montre une brusque augmentation des comptages au niveau de la cavité indique la répartition du zinc. Le cliché 6 donne l'enregistrement de la répartition du soufre (sur la même ligne) dont la quantité augmente au niveau de la cavité. En effet le sulfure de zinc contient presque deux fois plus de soufre que le sulfure cuivreux.

Les cristaux des autres systèmes examinés à fort grossissement au microscope électronique à balayage montrent des surfaces très irrégulières d'aspect varié. L'analyse à la microsonde met en évidence, comme pour les cristaux du système Cu-Zn-S, des microdo-



Cristal de Cu-Zn-S à 5 at. % de zinc.

1 : Agrégat de cristaux;
2 : Cristal étudié;
3 : Surface examinée;
4 : Image X de la répartition de zinc (plages blanches);
5 : Enregistrement de la répartition de cuivre et de zinc le long d'une ligne de la surface;
6 : Enregistrement de la répartition du soufre le long de la même ligne.

maines de sulfure $M^{IIB}S$ imbriqués dans le sulfure $M^{IB}S$. Des cristaux composites faits de l'imbrication et de la juxtaposition de deux ou plusieurs réseaux cristallins ont déjà été décrits par certains auteurs ([6]) dans le cas des feldspaths.

En conclusion, l'analyse à la microsonde montre que les cristaux appartenant aux systèmes $M^{IB}\,M^{IIB}S$ sont tous hétérogènes ce que, ni l'aspect morphologique, ni l'analyse radiocristallographique sur cristaux ne laissent supposer. Par contre, la ségrégation des différents sulfures simples à l'intérieur du cristal explique pourquoi les diagrammes de rayons X sur poudre mettent en évidence un mélange de phases. Le fait qu'une croissance cristalline aussi spectaculaire soit possible pour les systèmes Cu-Zn-S et Cu-Cd-S est dû au fait que les systèmes cristallins des sulfures simples $Cu_{1,8}$ S et ZnS d'une part, $Cu_{1,8}$ S et CdS d'autre part, sont identiques et possèdent des paramètres de maille voisins ce qui permet une imbrication des réseaux.

Pour le système Ag-Cd-S, il faut admettre que la parenté des squelettes de soufre des deux sulfures simples à température élevée favorise une sorte d'épitaxie tridimensionnelle aux limites des microdomaines.

Enfin, le système Ag-Zn-S, bien que complètement désordonné à l'échelle des microcristallites doit sans doute sa cohésion à une charpente de soufre particulièrement stable et homogène. Seules la répartition au hasard dans les sites cristallographiques et la position variable dans ces sites, des atomes métalliques seraient responsables du désordre statistique à l'intérieur du cristal.

Il est probable que ces cristaux hétérogènes présentent des propriétés électriques particulières compte-tenu des différences marquantes des propriétés électriques propres aux sulfures de type M^{IB} et M^{IIB}.

(*) Séance du 4 mars 1974.

([1]) M. CHARBONNIER, *Thèse*, Lyon, 1973.
([2]) M. CHARBONNIER et M. MURAT, *Mat. Res. Bull.* (sous presse).
([3]) M. CHARBONNIER et M. MURAT, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 1473-1484.
([4]) M. CHARBONNIER et M. MURAT, *Mat. Res. Bull.*, 8, n° 9, 1973, p. 1035-1048.
([5]) L'analyse à la microsonde électronique a été réalisée en collaboration avec MM. Astruc et Poujardieu dans les laboratoires de la Société CAMECA.
([6]) T. ITO et R. SADANAGA, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 441-449.

Université Claude-Bernard, Lyon I,
Laboratoire de Chimie appliquée
et de Génie chimique,
43, *boulevard du* 11-*Novembre* 1918,
69621 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. – *Sur le diagramme de phases du système thallium-soufre.* Note (*)
de M. **Siméon Kabré**, Mlle **Micheline Guittard** et M. **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Établissement du diagramme de phases par analyse thermique différentielle et diffraction de rayons X. Définition des conditions de cristallisation des produits riches en soufre, par recristallisation des verres obtenus entre 60 et 85 at. % de soufre. Les phases observées sont : Tl_2S : fusion congruente à 455°C; Tl_4S_3 : décomposition péritectique (d. p.) à 300°C; TlS : d. p. à 230°C; Tl_2S_3 : décomposé vers 100°C en TlS et Tl_2S_5; Tl_2S_5 : d. p. à 124°C. Existence de deux zones de démixtion à l'état liquide, dans les régions riches en thallium (monotectique à 450°C) et riches en soufre (monotectique à 145°C).

Le diagramme de phase thallium-soufre présente diverses combinaisons intermédiaires, dont seulement quelques-unes (Tl_2 S et TlS) ont eu leur existence confirmée par la résolution des structures cristallines. La composition attribuée à la phase « Tl_4S_3 » par Soulard et Tournoux ([1]) est également en accord avec son réseau cristallin. Par contre, la région riche en soufre de ce diagramme (entre 50 et 100 at. % de soufre) n'a fait l'objet d'aucune étude récente, et le diagramme de phases publié par Hansen ([2]) est à ce sujet hypothétique : en particulier, la définition de la phase « TlS_2 » ne repose sur aucun argument valable.

Nous avons repris cette étude dans le but de définir la composition des phases, si possible par l'étude de leur structure cristalline (en collaboration avec B. Leclerc) et de construire le diagramme de phase. Ayant obtenu des monocristaux de Tl_4S_3 et de Tl_2S_5, les structures cristallines de ces composés sont maintenant résolues [Leclerc et Bailly ([3]), Leclerc et Kabré ([4])]. Par ailleurs, nous avons caractérisé une autre phase, à laquelle nous attribuons la composition Tl_2S_3, et dont l'étude de la structure sur monocristal est actuellement en cours.

Dans la *région pauvre en soufre* du diagramme, nous retrouvons sans grosses différences les données de Hansen :

— Tl_2S fond de façon congruente à 455°C. Il est séparé du thallium par une zone de démixtion à l'état liquide, ayant un palier monotectique à 450°C, et par un eutectique situé au voisinage immédiat du métal à 305°C. A 232°C, on note dans cette région la transformation de phase du thallium;

— Tl_4S_3 subit une décomposition péritectique à 300°C. Cette température diffère assez nettement de celle indiquée par Soulard et Tournoux (220°C) et de celle admise par Hansen (274°C) qui a utilisé la valeur attribuée à un composé « Tl_8S_7 » par Obukhov et Bubyreva ([6]);

— TlS présente une décomposition péritectique à 230°C, température voisine de celle estimée par Hansen (environ 240°C). Par contre, Soulard et Tournoux attribuent à ce composé une fusion congruente vers 215°C.

Les *compositions riches en soufre*, comprises entre 60 et 80 at. % de soufre, ont des conditions de formation assez particulières, que nous avons spécialement étudiées :

1° De telles compositions, chauffées en ampoule scellée vers 200°C et refroidies très lentement (en un mois environ) jusqu'à la température ambiante, cristallisent en un mélange de TlS et de Tl_2S_5 (entre 60 et 71,4 at. % de soufre) ou de Tl_2S_5 et de soufre (pour des teneurs en soufre plus élevées). Il faut noter cependant la présence permanente, vers 200°C,

de vapeur de soufre dans les ampoules lorsque les produits ont des teneurs supérieures à 65 at. % de soufre environ, en raison de la tension de dissociation assez élevée des composés polysulfurés formés.

2° Des compositions identiques, refroidies rapidement, depuis la température de 200°C environ jusqu'à la température ambiante, donnent des produits amorphes, ayant la consistance du soufre mou. Ces produits évoluent peu à peu avec le temps, et deviennent plus durs.

3° Les mêmes compositions, fondues entre 200 et 300°C, puis trempées dans l'air liquide, donnent des produits homogènes, noirs, durs, brillants, amorphes aux rayons X, et ayant l'aspect de verres. Leur étude par analyse thermique confirme leur caractère vitreux. On observe en effet sur les diagrammes d'ATD, tout d'abord vers 40°C un déplacement de la ligne de base vers les régions endothermiques, correspondant à l'établissement d'une transition vitreuse T_g, et ensuite, vers 65°C, un fort accident exothermique mettant en évidence leur recristallisation. Ces températures restent constantes, aux erreurs de mesure près, tout le long de la zone vitreuse :

TABLEAU

	Compositions					
% S	60	63,3	66,6	70	71,4	80
T_{g_1} (°C)..........	39	35	39	39	41	41
T_{g_2} (°C)..........	45	50	50	50	50	48
T_c (°C)..........	64	68	68	64	60	66

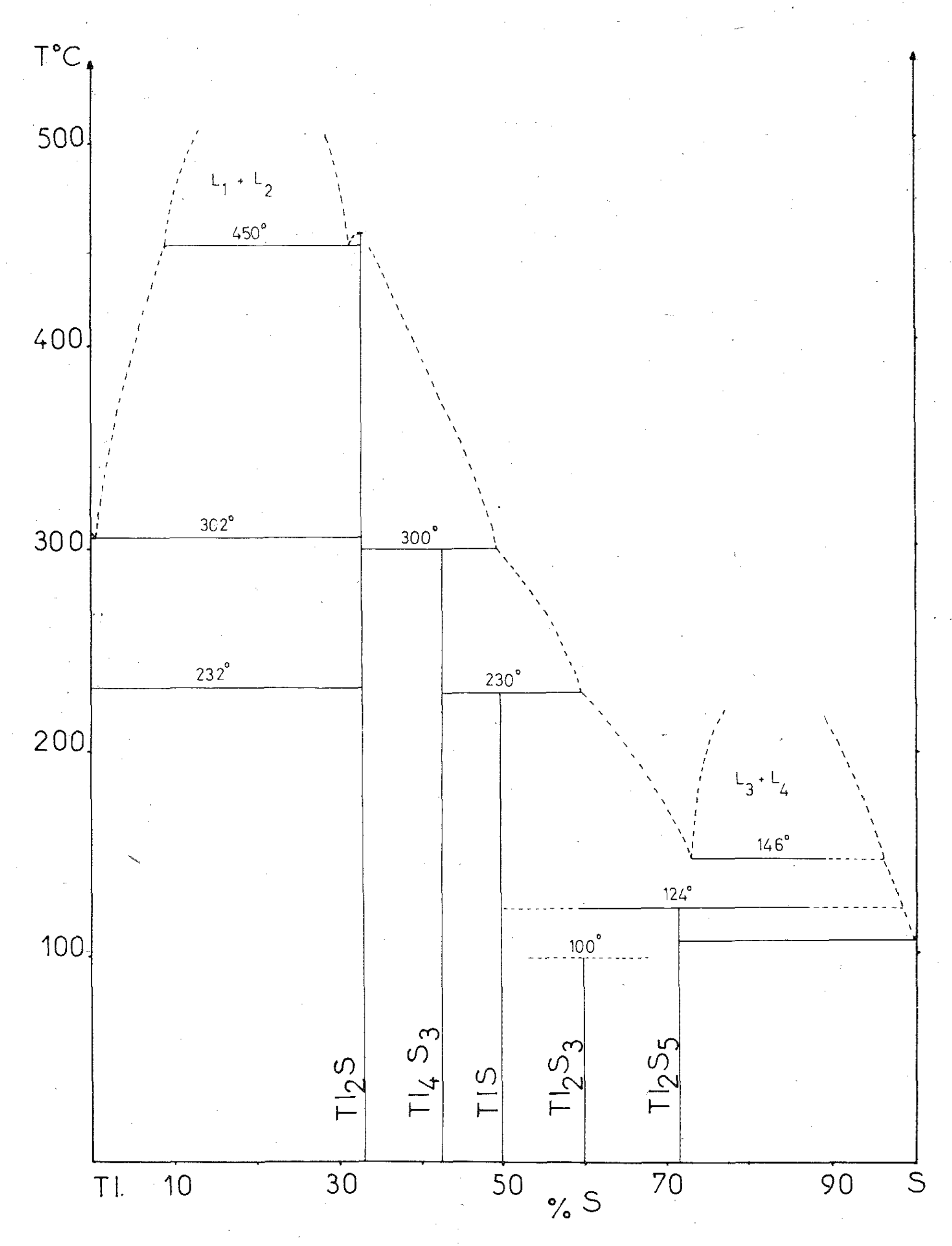
(T_{g_1} et T_{g_2} désignent respectivement le début et la fin du déplacement de la ligne de base au niveau de la transformation vitreuse, T_c la température de recristallisation).

Les diagrammes de diffraction de rayons X des produits ayant ainsi recristallisé montrent la présence d'une nouvelle phase pour une teneur en soufre voisine de 60 at. % de soufre, et à laquelle nous attribuons la composition Tl_2S_3, tandis qu'à la composition 71,5 at. % de soufre se forme le composé Tl_2S_5 pur. Les produits ainsi obtenus sont souvent bien cristallisés, et c'est de cette façon que nous avons pu préparer les monocristaux de Tl_2S_5 et de Tl_2S_3 qui ont servi aux études structurales effectuées en collaboration avec B. Leclerc.

4° Compte tenu de l'ensemble des observations précédentes, on peut encore obtenir ces mêmes composés cristallisés par recuits prolongés vers 90°C des produits préparés à 200°C.

Le diagramme de phase de cette région a été construit à l'aide du microanalyseur thermique différentiel type Mazières. Nous utilisons soit des produits vitreux qui subissent alors une recristallisation au cours de la lente montée en température de l'appareil, soit des produits préalablement recuits vers 90°C. Les résultats sont les mêmes dans les deux cas en ce qui concerne les accidents thermiques propres au diagramme de phase. Pour éviter l'action oxydante de l'air ou une perte de soufre par dissociation, les produits sont introduits dans de très petites ampoules scellées (2 mm de diamètre sur 1 cm de long au maximum). On observe :

— une large zone de démixtion, située entre environ 73 et plus de 90 at. % de soufre, qui se manifeste par la séparation d'un liquide noirâtre et dense au sein d'un liquide brunâtre constitué presque exclusivement de soufre. Soulignons qu'aucune démixtion n'a



été observée pour la composition Tl_2S_5. Le palier monotectique est situé à 146°C. Ce phénomène était déjà connu, mais avec une température monotectique plus basse d'environ 125° (2) :

– un eutectique au voisinage immédiat du soufre, à 107°C;

— un palier correspondant à la décomposition péritectique de Tl_2S_5, à 124°C, qui se prolonge largement de part et d'autre de ce composé, et correspond à un accident endothermique intense;

— aucun accident endothermique ne peut être attribué à la décomposition de Tl_2S_3. Il résultait cependant de nos essais que celui-ci se décompose peu au-dessus de sa température de formation. Nous avons confirmé ce fait, en étudiant un verre de composition « TlS_2 », soit 66,6 at. % de soufre, dans une chambre de diffraction chauffante Guinier Lenné, entre la température ambiante et 200°C. Le produit est introduit dans de fins capillaires de silice scellés qui le protègent de l'action de l'air ([5]). On observe sur le diagramme, vers 65°C, la formation des phases cristallisées Tl_2S_3 et Tl_2S_5. Mais Tl_2S_3 n'existe que dans un étroit domaine de température et disparaît vers 100°C. Le composé Tl_2S_5 est nettement plus stable, et ne disparaît qu'à température plus élevée, voisine de 125°C. Au-dessus de cette température aucune raie n'est observable de façon nette sur le diffractogramme.

(*) Séance du 25 février 1974.

(1) M. SOULARD et M. TOURNOUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 791.
(2) M. HANSEN, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw Hill Book Company, New York, 1958.
(3) B. LECLERC et M. BAILLY, *Acta Cryst.*, B, 29, 1973, p. 2334.
(4) B. LECLERC et S. KABRÉ (à paraître).
(5) Mode opératoire de P. Fourcroy.
(6) A. P. OBUKHOV et N. S. BUBYREVA, *Izv. Sektora Fiz. Khim.*, 17, 1949, p. 276.

Laboratoire de Chimie minérale structurale,
Laboratoire associé au C. N. R. S n° 200,
Faculté des Sciences pharmaceutiques
et biologiques de l'Université Paris V,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris-Cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Formation de polyanions mixtes entre le tungstène et le niobium.* Note (*) de MM. **Mongi Dabbabi, Michel Boyer** et **Pierre Souchay**, présentée par M. Gaston Charlot.

Un anion de formule $Nb_2W_4O_{19}^{4-}$ est isolé à l'état de sels, et analysé; quelques propriétés en sont données.

Les métaux de transition des groupes V et VI donnent facilement par acidification en solution, soit des isopolyanions (isopolytungstates), soit lorsque l'acidification a lieu en présence d'un atome étranger comme le silicium, le phosphore, le germanium et l'arsenic, etc., des hétéropolyanions (12 tungstosilicate, 12 molybdophosphate) ([1]). Lorsque les rayons ioniques des métaux dans leur état d'oxydation le plus élevé sont voisins, il est possible de substituer dans la structure d'un iso, ou hétéropolyanion, un ou plusieurs atomes métalliques par un autre atome métallique. Il a été étudié ainsi des composés de substitution du molybdène ou du tungstène par du vanadium : 11-molybdo-1-vanado-phosphate ([2]), 4-tungsto-2 vanadate et 5-tungsto-1 vanadate [([3]), ([4])] par exemple.

La formation d'hétéropolyanions dans lesquels l'atome substituant est le niobium a déjà été signalée ([5]). Nous avons cherché a étendre la chimie de ces composés en envisageant la substitution du tungstène par le niobium et le tantale dans les isopolytungstates, et ce travail concerne la formation de l'anion 4-tungsto-2 niobate.

Préparation des sels. — Contrairement au vanadium, il n'est pas possible de titrer une solution de tungstate et de niobate par un acide fort à cause de la rapide précipitation de l'oxyde Nb_2O_5. La préparation d'hétéropolyanions mixtes Nb-W est donc effectuée à partir de perniobate de lithium $LiNbO_4$, 3 H_2O ([6]) et à partir de tungstate de lithium.

La synthèse du composé est effectuée à partir de 200 ml de solution de Li_2WO_4 0,5 M acidifiée à pH 5,5 par une solution de HCl 6 M. 11 g de perniobate de lithium sont alors ajoutés et la solution est chauffée jusqu'à dissolution complète du perniobate. Elle est ensuite placée à l'étuve à 70°C pendant 48 h. L'excès de perniobate qui n'a pas réagi se trouve décomposé sous forme d'un précipité gélatineux éliminé par centrifugation.

Une première précipitation à l'aide de chlorure de césium ou de tétraméthylammonium sépare un sel qui a toutes les propriétés du permétatungstate ([7]). Une addition d'alcool éthylique au filtrat fait précipiter un composé jaune qui est filtré sur verre fritté, lavé au mélange eau alcool, et séché à l'alcool et à l'éther. Le sel jaune ainsi obtenu est recristallisé par dissolution à chaud dans le minimum d'eau et refroidissement lent. Ce peroxysel peut être réduit en solution aqueuse par du sulfite de sodium. La solution obtenue laisse cristalliser alors un sel blanc.

Analyse des sels. — La somme W + Nb est obtenue par dosage gravimétrique de $WO_3 + Nb_2O_5$ après précipitation du sel de cinchonium en milieu acide suivie d'une calcination. La méthode a été testée au préalable sur des solutions contenant des quantités connues de niobium et de tungstène.

Le niobium est dosé par spectrophotométrie du complexe peroxosulfurique ([8]) après séparation du tungstène par extraction en milieu $HF-H_2SO_4$ par la méthylisobutyl-

cétone [9]. La méthode a également été testée sur des mélanges connus de niobium et de tungstène. L'écart entre les valeurs trouvées et les concentrations introduites est de l'ordre de 1%.

Le tungstène est obtenu par différence entre les deux dosages précédents. Le cation Cs^+ est dosé par gravimétrie du tétraphénylborate de césium [10]. L'absence de cations étrangers (Li ou K) est déterminée par spectrophotométrie d'absorption atomique. Dans le cas des sels de tétraméthylammonium le cation a été dosé par analyse du carbone et de l'azote. Le nombre d'oxygènes peroxydiques du peroxysel est déterminé soit chimiquement

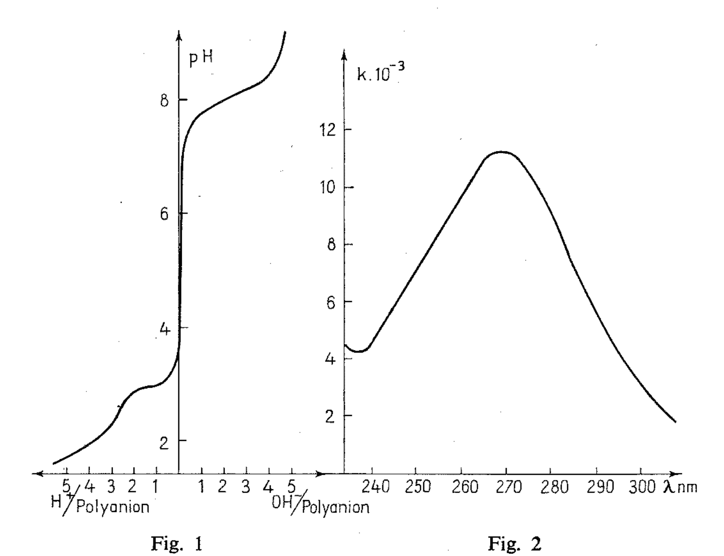


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Courbes de dégradation acide et alcaline de $HCs_3Nb_2W_4O_{19}$, $10\,H_2O$.

Fig. 2. — Spectre ultraviolet de l'anion $HNb_2W_4O_{19}^{3-}$.

par dosage iodométrique, soit électrochimiquement par réduction électrolytique sur cathode de mercure, la réduction étant suivie polarographiquement en mesurant la hauteur de la vague de réduction de l'oxygène peroxydique en fonction de la quantité d'électricité. La masse molaire du composé est mesurée par ultra-centrifugation en utilisant la technique de la transition vers l'état d'équilibre suivant la méthode d'Archibald-Trautman [11]. Le nombre de molécules d'eau d'hydratation est déterminé par calcination totale du sel.

Résultats et discussion. — Pour les deux sels, peroxydé et non peroxydé, le rapport W/Nb est trouvé égal à 2. La masse molaire correspond à 4 W et 2 Nb dans l'unité ionique.

Le nombre de cations du peroxysel est de 1 Cs par niobium et le nombre d'oxygènes peroxydiques est de un par niobium pour un sel fraîchement préparé. Ce nombre décroît avec le temps pour un même échantillon. Cet oxygène est donc faiblement lié au niobium.

Compte tenu de l'eau d'hydratation, la formule du peroxysel est la suivante :

$$Cs_4Nb_2W_4O_{19}\underline{O}_2,\ 3\,H_2O,$$

où $\underline{O}$ représente un oxygène peroxydique.

Pour le composé non peroxydé, le nombre de cation Cs est de 3 pour 4 W, ce qui conduit à écrire la formule sous la forme suivante :

$$HCs_3Nb_2W_4O_{19},\ 10\,H_2O.$$

Propriétés de l'anion 4-tungsto-2 niobate. — *Titrages acide et alcalin.* — L'action d'un acide ou d'une base sur le polyanion n'étant pas rapide les courbes de titrage ont été obtenues à l'équilibre après quelques heures en milieu acide et 2 jours en milieu alcalin.

Le titrage par HCl donne rapidement un précipité gélatineux blanc. La courbe donnant le pH en fonction du rapport H^+/(polyanion) (*fig.* 1) présente un saut pour la valeur 3 de ce rapport. Les solutions surnageantes des flacons de rapports supérieurs à 3 ne présentent

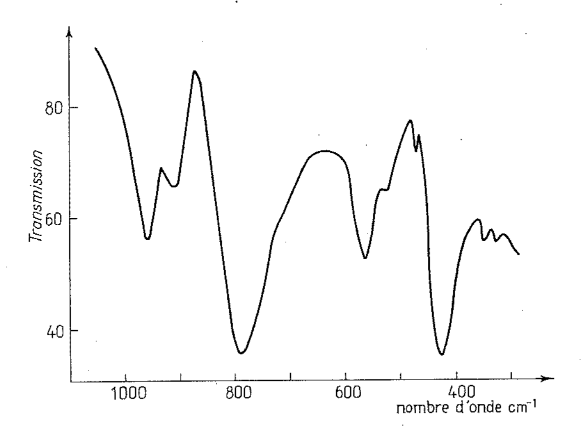


Fig. 3. — Spectre infrarouge de l'anion $HNb_2W_4O_{19}^{3-}$.

aucune vague de réduction en polarographie sur gouttes de mercure en milieu HCl concentré, ce qui indique l'absence de tungstène et de niobium dans cette solution. On peut interpréter ces résultats par l'équation de dégradation suivante :

$$HNb_2W_4O_{19}^{3-} + 3\,H^+ \rightarrow Nb_2O_5 + 4\,WO_3 + 2\,H_2O,$$

où il n'est pas exclu qu'il puisse se former un oxyde mixte.

A partir de l'anion 4-tungsto-2 niobate on ne pourrait donc former aucun autre niobitungstate par acidification (ce qui n'exclut pas l'existence d'autres composés de rapport W/Nb différents que nous avons obtenus dans d'autres conditions).

Le titrage par une solution de KOH ne donne aucun précipité. Un saut de pH est obtenu pour un rapport OH^-/polyanion voisin de 5. Les spectres des différents flacons montrent la disparition de la bande d'absorption à 270 nm du niobitungstate (*fig.* 2). Le dosage du tungstène libre par complexation à la pyrocatéchine ([12]) montre que tout le tungstène présent dans les solutions alcalinisées est sous forme WO_4^{--}. Le titrage en retour montre que la réaction de dégradation est irréversible. Compte tenu de la complexité des espèces niobiques en solution de pH compris entre 8 et 12 ([13]) on peut envisager la décomposition du 4-tungsto-2 niobate en ion tungstate et vraisemblablement en un mélange d'hexaniobates et de dodécaniobates.

SPECTRES ULTRAVIOLET, INFRAROUGE ET RAMAN. — Le spectre ultraviolet (*fig.* 2) présente un maximum d'absorption à 270 nm [coefficient d'absorption : 11 200 $(M/l)^{-1} . cm^{-1}$].

Les spectres d'absorption infrarouge et Raman à l'état solide sont donnés sur les figures 3 et 4. Le spectre infrarouge de ce sel présente des analogies avec ceux des ions $W_6O_{19}^{2-}$ et $Mo_6O_{19}^{2-}$ ([14]), ce qui permet de formuler l'hypothèse d'une structure commune qui seraitcelle de l'anion $M_6O_{19}^{n-}$ proposée par Lindquist ([15]) et Flynn ([4]).

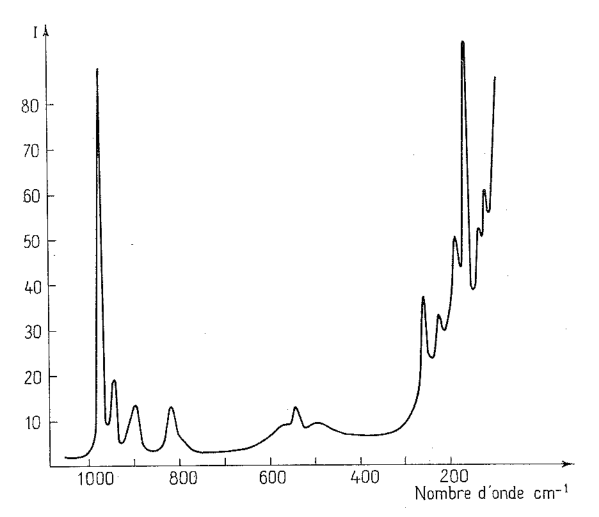


Fig. 4. — Spectre Raman de l'anion $HNb_2W_4O_{19}^{3-}$.

Dans une telle structure, d'autres polyanions mixtes W-Nb sont envisageables et cela fera l'objet d'un prochain travail.

(*) Séance du 25 février 1974.

(1) P. SOUCHAY, *Ions minéraux condensés*, Masson, Paris, 1969.
(2) P. COURTIN, *Thèse*, Paris, 1969.
(3) F. CHAUVEAU et P. SOUCHAY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 561.
(4) C. M. FLYNN et M. T. POPE, *Inorg. Chem.*, 10, 1971, p. 2524 et 2745.
(5) A. K. BABKO et Y. F. SHKARAVSKII, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 7, 1962, p. 809.
(6) V. D. SELEZNEVA, *Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 11, 1968, p. 2623.
(7) F. CHAUVEAU et P. SOUCHAY, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 168.
(8) F. C. PALILLA, N. ADLER et C. F. HISKEY, *Anal. Chem.*, 25 (6), 1963, p. 926.
(9) G. CHARLOT, *Analyse quantitative minérale*, 5 éd., Masson, Paris, p. 811.
(10) *Ibid.*, p. 874.
(11) H. G. HELIAS, *Méthode de l'Ultracentrifugation analytique*, Beckmann Inter. éd.
(12) B. LE MEUR et F. CHAUVEAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 11, 1970, p. 3834.
(13) B. SPINNER, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 839.
(14) J. FUCHS et K. F. JAHR, *Z. Natur. Forsch.*, B, 23, 1968, p. 1380.
(15) I. LINDQUIST, *Ark. Kémi*, 5, 1953, p. 247.

Laboratoire de Chimie IV,
associé au C. N. R. S. n° 146,
Université de Paris VI,
4, place Jussieu,
75005 Paris.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Conversion sélective de diols-α cyclaniques en cétols (acyloïnes) par traitement au brome de leur dérivé organostannique.* Note (*) de M. **Serge David**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

On a préparé les composés **2** (*n* = 1, 2, 4, jonction *cis* ou *trans*), analogues organostanniques de cétals, à partir du mélange *cis-trans* des cyclobutanediol-1.2, **1** (*n* = 1), du *trans*-cyclopentanediol-1.2, **1** (*n* = 2), des *cis*- et *trans*-cycloheptanediol-1.2, **1** (*n* = 4). Les composés **2** en suspension dans le dichlorométhane réagissent sur le brome en donnant les cétols correspondants et du dibromodibutylétain.

On a montré en 1966 que les cyclohexanediols-1.2, *cis* ou *trans* réagissaient sur l'oxyde de dibutylétain, $(C_4H_9)_2SnO$, pour donner les oxydes cycliques **2** (*n* = 3), qui sont des analogues organostanniques de cétals. La réaction se produit dans le benzène bouillant, par entrainement azéotropique de l'eau formée, elle est rapide, et paraît quantitative ([1]) :

$$\begin{array}{l}(CH_2)_n-CHOH\\ |\qquad\quad |\\ CH_2 — CHOH\end{array} + (C_4H_9)_2SnO \rightarrow \begin{array}{l}(CH_2)_n-CH-O\\ |\qquad\quad |\\ CH_2 — CH-O\end{array}\!\!\!\!> Sn(C_4H_9)_2 + H_2O$$

1 **2**

Nous avons cherché à l'étendre aux diols dérivés de sucres : le désoxy-2-β-D-*érythro*-pentopyrannoside de benzyle ([2]) donne effectivement un dérivé cristallisé, de structure probable **3** [F 127-133° (méthanol)] hydrolysé par le méthanol aqueux. Mais les diols *trans*, rigides comme **4**, ou plus souples, comme **5** ([3]) ne se combinent qu'avec *deux* molécules de $(C_4H_9)_2SnO$ [dérivé de **4**, F 205-206° (éther de pétrole), instable à l'air humide; dérivé de **5**, F 170° (éther de pétrole)]. Les trois organostanniques ci-dessus sont transparents en infrarouge dans la zone des hydroxyles.

$OCH_2C_6H_5$; $(C_4H_9)_2Sn$ — **3**

C_6H_5CH ; OCH_2 ; OH ; OCH_3 ; OH — **4**

CH_2Br ; C_6H_5COO ; OH ; OCH_3 ; OH — **5**

Une publication récente vient de décrire les dérivés analogues des ribonucléosides ([4]). Pour cette raison nous désirons rapporter ici une *réaction nouvelle* commune à tous les « cétals » organostanniques examinés, **2** (*n* = 1, 2, 3, 4, *cis* et/ou *trans*) :

En ajoutant goutte à goutte une solution de brome (0,01 mole) dans CH_2Cl_2 (5 ml) à une suspension du dérivé organostannique **2** (*n* = 3, jonction *trans*) (0,01 mole) dans CH_2Cl_2, à température ambiante, on observe une réaction rapide, manifestée par

la décoloration instantannée du brome, qui se ralentit ensuite. Tout le brome est consommé en environ 2 h. Ceci est le premier exemple ($n = 3$, jonction *trans*) d'une réaction générale :

$$\begin{matrix}(CH_2)_n - CH - O \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 - CH - O\end{matrix} \!\!\!\!\!> Sn(C_4H_9)_2 + Br_2 \rightarrow \begin{matrix}(CH_2)_n - CHOH \\ | \qquad\quad | \\ CH_2 - CO\end{matrix} + (C_4H_9)_2SnBr_2$$

2 **6** **7**

1° L'examen sur couche mince (c. c. m.) de gel de silice ($CHCl_3 - CH_3OH$, 95 : 5) montre la disparition du composé **2** au profit d'un composé de même R_f que l'hydroxy-2 cyclohexanone (**6**, $n = 3$) (le stannique **7** n'est pas visible dans ces conditions). Le spectre infrarouge de la solution incolore obtenue est superposable à celui d'un mélange authentique de 0,01 mole de cétol **6** ($n = 3$) [$\nu_{max}^{CH_2Cl_2}$: 1 695 cm^{-1}, (CO)] et de 0,01 mole de stannique **7** dans CH_2Cl_2 (10 ml), sauf pour une bande supplémentaire très peu intense à 1 660 cm^{-1}.

2° Par distillation du mélange réactionnel, on peut séparer le dibromodibutylétain **7** (huile incolore, $É_{0,3}$ 100°, Rdt 50 %) et le caractériser par son spectre de RMN et sa composition.

3° On caractérise le cétol **6** en présence de l'huile **7** (un problème majeur) en benzoylant *in situ* par 0,011 mole de chlorure de benzoyle et 10 ml de pyridine. Après 2 jours à 20°C, on évapore la pyridine et le dichlorométhane. On reprend le résidu dans le méthanol, et on ajoute 0,02 mole de NaF en solution aqueuse saturée, ce qui précipite quantitativement le difluorodibutylétain. On filtre et on extrait du filtrat le benzoate **8** ($n = 3$) (F 86°, Rdt 50 %, identique à un échantillon authentique) :

$$\begin{matrix}(CH_2)_n - CH - O - CO - C_6H_5 \\ | \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad \\ CH_2 - CO \qquad\qquad\qquad\end{matrix}$$

8

On a suivi le même mode opératoire dans les cas décrits ci-dessous :

Le dérivé **2** ($n = 3$, jonction *cis*) du *cis*-cyclohexanediol-1.2 *cis* réagit plus vite (1 h) et donne le même cétol **6** ($n = 3$), isolé à l'état de benzoate (Rdt 50 %).

Le composé nouveau **2** ($n = 4$, jonction *trans*) [F 162-164° (éther de pétrole)], préparé à partir du cycloheptanediol-1.2 *trans* réagit quantitativement aussi vite, et donne le cétal **6** ($n = 4$), seul constituant du mélange réactionnel visible en c. c. m., au même endroit qu'un échantillon authentique ([5]). Il est caractérisé en solution par son spectre infrarouge [$\nu_{Max}^{CH_2Cl_2}$: 3 465 (OH), 1 695 (CO) cm^{-1}] et sa conversion en benzoate **8** ($n = 4$) (F 53°, Rdt 100 %); infrarouge, ν_{max}^{KBr} : 1 710 cm^{-1} (large, CO); RMN (chloroforme-*d*), δ : 0,00 (réf. Me_4Si), 1,80 (large, 4 CH_2), 2,60 (*m*, CH_2CO), 5.50 (*q*, J_1 7 Hz, J_2 2 Hz, CHOCO), 7,56 et 8,15 (5 H arom).

Dans les trois essais suivants, on n'a pas isolé l'organostannique **2**, mais on a traité directement le produit obtenu après l'évaporation à sec du benzène :

Ainsi le résidu cristallin (F 144-146°) préparé à partir du cycloheptanediol-1.2 *cis* réagit en 30 mn. L'examen par c. c. m. de la solution ne met en évidence qu'un produit, de même R_f que le cétol **6** ($n = 4$), dont la présence est confirmée par le spectre infrarouge.

Le dérivé **2** ($n = 2$, jonction *trans*) du *trans*-cyclopentanediol-1.2, non purifié (F 228-233°), réagit plus lentement. On observe la disparition du produit de départ et l'apparition d'un constituant nouveau fortement prédominant et de traces d'autres produits. Le spectre infrarouge indique la formation du cétol **6** ($n = 2$) [$\nu_{max}^{CH_2Cl_2}$: 3 595 (OH libre), 3 450 (OH associé), 1 746 (CO) cm^{-1}; *cf.* litt. ([6])].

Enfin le produit amorphe, apparemment **2** ($n = 1$, mélange de *cis* et *trans*) obtenu à partir du mélange des cyclobutanediol-1.2 ([7]) réagit lentement (environ 5 h). On obtient un mélange où domine un composé de même R_f que l'hydroxy-2 cyclobutanone, dont la présence est confirmée par une fréquence caractéristique en infrarouge, $\nu_{max}^{CH_2Cl_2}$: 1 775 cm^{-1} (CO). Cependant, il y a d'autres bandes dans cette région, à 1 730, 1 660 et 1 605 cm^{-1}.

(*) Séance du 4 mars 1974.

([1]) W. J. Considine, *J. Organometal. Chem.*, 5, 1966, p. 263.
([2]) C. Pedersen, H. W. Diehl et H. G. Fletcher Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3425.
([3]) S. Hanessian et N. R. Plessas, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 1035.
([4]) D. Wagner, J. P. H. Verheyden et J. C. Moffatt, *J. Org. Chem.*, 39, 1974, p. 24.
([5]) W. Treibs et P. Grossmann, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 102.
([6]) J. C. Sheehan, R. C. O'Neill et M. A. White, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3376.
([7]) J. M. Conia et J. P. Barnier, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4984.

Département de Chimie organique,
Université de Paris-Sud,
91405 *Orsay.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Comportement des polychlorocarbonylfurannes dans la réaction de Friedel et Crafts.* Note (*) de M. **Louis Mavoungou Gomès**, présentée par M. Henri Normant.

En présence de benzène et chlorure d'aluminium, les polychlorocarbonylfurannes donnent surtout des polybenzoylfurannes. Les quelques structures quinoniques observées correspondent à une annellation sur le côté [*c*] de l'hétérocycle. On note l'absence d'annellation en [*b*], et de composés de type phtalide.

Opposés au diméthyl-2.5 dichlorocarbonyl-3.4 furanne, le naphtalène et le méthyl-1 naphtalène permettent d'accéder aux dérivés d'un nouvel hétérocycle : naphto-[1'.8' : 4.5.6] cyclohepta-[1.2-*c*] furanne.

Peu de travaux ont été consacrés aux réactions d'acylation par les analogues furanniques du chlorure de phtaloyle. Nightingale et coll. (1) signalent la formation de quinones naphto-[2.3-*c*] furanniques **2**, en opposant le benzène au diméthyl-2.5 ou au diphényl-2.5 dichlorocarbonyl-3.4 furanne **1**.

Cl—CO CO—Cl ; R, O, R ; C_6H_6 / $AlCl_3$ → O= =O ; R, O, R

1 (R = CH_3, C_6H_5) **2**

Dans le cadre des réactions d'annellation en série furannique, nous avons examiné le comportement d'autres polychlorocarbonylfurannes lors des acylations selon Friedel et Crafts, les hydrocarbures servant à la fois de réactif et de solvant. Tous les chlorures d'acides ont été utilisés à l'état brut.

A. Cas du dichlorocarbonyl-3.4 furanne **3** *a* (R = H) et du méthyl-2 dichlorocarbonyl-3.4 furanne **3** *b* (R = CH_3) [(2), (3)]. — Ces deux exemples soulignent l'importance du substituant en position 2 sur l'hétérocycle. En effet, pour R = H et en présence de benzène, on isole *uniquement* la dicétone correspondante **4** *a* (Rdt 87 %). L'introduction d'un groupe méthyle en 2, entraîne la formation de la quinone **5** (Rdt 17 %) en plus de la dicétone **4** *b* (Rdt 50 %). La formation exclusive de quinones **2** ou de dicétone **4** ne semble donc s'observer que pour une disubstitution en 2 et 5 ou pour une non substitution sur ces deux sommets à la fois.

Cl—CO CO—Cl ; O, R ; C_6H_6 / $AlCl_3$ → CO CO ; O, R + 6 7 5 8 4O= =O9 3 1 R 2

3 a) R=H b) R = CH_3 ; **4** a,b ; **5** b

Dibenzoyl-3.4 *furanne* **4** *a*, $C_{18}H_{12}O_3$; F (benzène) : 126°.

Spectre infrarouge (4) (KBr) : ν ($>$C=O), 1 665 et 1 645 cm^{-1}.

Spectre RMN (5) ($CDCl_3$, TMS) : δ ($H_{aromatiques}$), $7{,}20.10^{-6}$ à $8{,}10.10^{-6}$, m.

Méthyl-2 dibenzoyl-3.4 furanne **4 *b***, $C_{19}H_{14}O_3$; F (éthanol-eau) : 104°.

Spectre infrarouge (KBr) : ν (>C=O), 1 645 et 1 637 cm^{-1}.

Spectre RMN ($CDCl_3$, TMS) : δ (CH_3), 2,40.10^{-6}, s; δ ($H_{aromatiques}$), 7,10.10^{-6} à 7,70.10^{-6}, m.

Méthyl-1 dihydro-4.9 naphto-[2.3-c] furannedione-4.9 **5 *b***, $C_{13}H_8O_3$; F (benzène) : 194-196°.

Spectre infrarouge (KBr) : 1 675 et 1 660 cm^{-1}.

Spectre RMN (CD_2Cl_2, TMS) : δ (CH_3), 2,73.10^{-6}, s; δ ($H_{6,7}$), 7,60.10^{-6} à 7,86.10^{-6}, m; δ (H_3), 8.10^{-6}, s; δ ($H_{5,8}$), 8,10.10^{-6} à 8,33.10^{-6}, m.

B. CAS DU DICHLOROCARBONYL-2.3 DIPHÉNYL-4.5 FURANNE 7. — Le diacide **6** est obtenu par saponification du diester méthylique correspondant [6]. Ce composé ne donne pas d'anhydride d'acide; il n'est pas cyclisé par l'acide polyphosphorique (APP). A la différence de son isomère **1** (R = C_6H_5), le dichlorure **7** ne conduit pas à la quinone **8**. On isole uniquement la dicétone **9** (Rdt 95 %) déjà obtenue par une autre voie [7].

Dicarboxy-2.3 diphényl-4.5 furanne **6**, $C_{18}H_{12}O_5$; F (CH_3CO_2H) : 257°.

Spectre infrarouge (KBr) : ν (OH), 3 500 et 2 500 cm^{-1}; ν (C = O), 1 700 cm^{-1}.

C. CAS DU TRICHLOROCARBONYL-2.3.4 FURANNE **10**. — La préparation de ce dérivé à partir du triacide [8] nécessite l'emploi du mélange $POCl_3$-PCl_5, le chlorure de thionyle se révélant inefficace. L'action de ce trichlorure sur le benzène est très sélective : des trois produits de réaction théoriquement possibles **11**, **12**, **13**, seule la tricétone **11** est obtenue (Rdt 93 %). La structure de ce composé a été confirmée par spectrographie de masse [9].

Tribenzoyl-2.3.4 *furanne* **11**, $C_{25}H_{16}O_4$; F (benzène) : 164°.

Spectre infrarouge (KBr) : ν (>C=O), 1 680 et 1 645 cm^{-1}.

Spectre RMN ($CDCl_3$, TMS) : δ ($H_{aromatiques}$), 7,10.10^{-6} à 8,10 cm^{-6}, m.

Spectre de masse : Pic moléculaire à 380.

D. Extension aux dérivés naphtaléniques. — En vue d'une généralisation, le naphtalène et le méthyl-1 naphtalène ont été opposés au dichlorure **1** (R = CH_3). Dans les deux cas, on isole des dicétones cycliques **14** résultant d'une double acylation en péri.

Diméthyl-8.10 *naphto*-[1'.8' : 4.5.8] *cyclohepta*-[1.2-*c*] *furanne dione*-7.11 **14** *a* (R' = H), $C_{18}H_{12}O_3$; F (Cl_4C) : 180°.

Spectre infrarouge : ν (>C=O), 1 643 cm^{-1}.

Spectre RMN ($CDCl_3$, TMS) : δ (CH_3), 2,60.10^{-6}, s; δ (H_2), 7,50.10^{-6}, t, $J_{2,1}$ = 7,6 Hz, $J_{2,3}$ = 8 Hz; δ (H_3), 8.10^{-6}, q, $J_{3,2}$ = 8 Hz, $J_{3,1}$ = 1,9 Hz; δ (H_1), 8,8.10^{-6}, q, $J_{1,2}$ = 7,6 Hz, $J_{1,3}$ = 1,9 Hz;

Triméthyl-3.8.10 *naphto*-[1'.8' : 4.5.6] *cyclohepta*-[1.2-*c*] *furanne dione*-7.11 **14** *b*, (R' = CH_3), $C_{19}H_{14}O_3$; F (benzène) : 162°.

Spectre infrarouge (KBr) : ν (>C=O), 1 638 cm^{-1}.

Spectre RMN ($CDCl_3$, TMS) : δ (CH_3 en 8 et 10), 2,67.10^{-6}, s; δ (CH_3 en 3), 2,75.10^{-6}, s; δ (H_2), 7,40.10^{-6}, d, $J_{2,1}$ = 7,6 Hz; δ (H_5), 7,55.10^{-6}, q, $J_{5,4}$ = 8,4 Hz; $J_{5,6}$ = 7,6 Hz; δ (H_4), 8,30.10^{-6}, q, $J_{4,5}$ = 8,4 Hz, $J_{4,6}$ = 2 Hz; δ (H_1), 8,60.10^{-6}, d, $J_{1,2}$ = 7,6 Hz; δ (H_6), 8,66.10^{-6}, q, $J_{6,5}$ = 7,6 Hz, $J_{6,4}$ = 2 Hz.

Il ressort de cette étude, que les réactions d'acylation effectuées à partir des polychlorocarbonylfurannes donnent surtout des polyaroylfurannes. Les cyclisations en quinones affectent le côté [*c*] de l'hétérocycle. Nos travaux se poursuivent dans ce domaine, notamment avec le tétrachlorocarbonylfuranne et les isostères thiophéniques et pyrroliques.

Les analyses élémentaires ([10]) sont en accord avec les structures proposées.

(*) Séance du 25 février 1974.

([1]) D. V. Nightingale et B. Sukornick, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 497.

([2]) K. Yu Novitskii, Yu K. Yur'ev, V. N. Zhingavera et E. F. Egorova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 148, 1963, p. 856.

(3) HOFMANN et BRIGWATER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 738.

(4) Spectres infrarouges enregistrés sur le Spectrographe « Perkin-Elmer 257 », par Mlle M. H. Hidrio.

(5) Spectres RMN enregistrés sur appareil « Varian T 60 », à l'École Supérieure d'Agriculture d'Angers, par M. J. Delaunay.

(6) J. B. HENDRICKSON, R. REES et J. F. TEMPLETON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 107.

(7) K. T. POTTS et A. J. ELLIOTT, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 1769.

(8) REICHSTEIN, GRÜSSNER, SCHINDLER et HARDMEIER, *Helv. Chim. Acta*, 16, 1933, p. 276.

(9) Spectre de masse enregistré au Centre régional de Mesures physiques, Faculté des Sciences de Rennes, par M. Guénot.

(10) Analyses effectuées aux Usines Rhône-Poulenc, et par M. Dorme, Faculté des Sciences de Paris.

Équipe de Recherche C. N. R. S. n° 14,
Université Catholique de l'Ouest,
B. P. n° 858,
49005 *Angers-Cedex.*

et

Laboratoire de Chimie organique,
U. E. R. de Sciences médicales
et pharmaceutiques,
16, *boulevard Daviers,*
49000 *Angers*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acylation du morpholino-1 cyclohexène-1 par les chlorures d'acides ω-acétoxylés : accès aux hétérocycles oxygénés.* Note (*) de MM. **Gérard Lhommet** et **Pierre Maitte**, présentée par M. Henri Normant.

On décrit la synthèse, par condensation du morpholino-1 cyclohexène-1, sur divers chlorures d'acides ω-acétoxylés, d'hétérocycles oxygénés de tailles variées accolés au noyau cyclohexénique, et ayant la structure d'éthers d'énols de β-dicétones.

L'acylation du morpholino-1 cyclohexène-1 par les chlorures d'acides est connue depuis quelques années ([1]) et tout récemment R. Gelin et coll. ([2]) ont montré que la condensation du chlorure d'acryloyle pouvait conduire, avec un rendement de 10 %, à la tétrahydro-5.6.7.8 chromanone-4. Nous avons pensé que la condensation de chlorures d'acides ω-acétoxylés pouvait, d'une manière générale, conduire à divers hétérocycles oxygénés, comme le montre le schéma suivant :

Schéma I

$ClCO-(CH_2)_n-OAc$

$(CH_2)_n-OAc$

(I) (II)

$(CH_2)_n-OH$

(III a) (III b) (IV)

$(CH_2)_n$

OH

.../

Les résultats obtenus par cette méthode sont rassemblés dans le tableau I.

Les chlorures d'acides ω-acétoxylés ont été préparés à partir des acides correspondants par action du chlorure de thionyle à reflux.

Les acides α-acétoxyglycolique et acétylsalicylique sont obtenus respectivement, par action du chlorure d'acétyle sur les acides glycolique et salicylique [([3]), ([6])]. Par contre, l'acide β-acétoxypropionique provient de l'action de l'acétate de sodium sur la β-propiolactone, en solution aqueuse ([7]). Par ailleurs, nous avons synthétisé l'acide γ-acétoxybutyrique à partir de la butyrolactone, selon le schéma suivant :

Schéma II

$\xrightarrow[\text{alcoolique}]{KOH}$ $HO-(CH_2)_3-CO_2K$ $\xrightarrow{AcCl}$ $AcO(CH_2)_3-CO_2H$

TABLEAU I

(cyclohexène fusionné, C=O, $(CH_2)_n$, O)	Rdt % (*)	Eb (°C mm Hg)	F (°C)	R. M. N. (***) (ppm) (CCl_4)
(V)	30	$80_{0,1}$	39	H-2 = 4,35 (s).
(VI)	6 (**)	120_{15}	—	H-2 = 4,33 (t) ; H-3 = 2,43 (t).
(VII)	41 (**)	140_{15}	—	H-2 = 4,16 (m) ; H-3 = 2,38 (m) ; H-4 = 2,98 (m).
(VIII)	48	—	103	Protons benzéniques : 7,1 à 8,2 (m).

(*) Les rendements sont calculés à partir des chlorures d'acides, sans isoler les intermédiaires (II) et (III).

(**) Après distillation et purification en CPV sur colonne « Carbowax », à 180°C.

(***) Les protons cyclohexaniques se présentent sous la forme de deux multiplets $1,5\text{-}2,0.10^{-6}$ et $2,3\text{-}2,7.10^{-6}$.

Les abréviations s, t, m, désignent respectivement singulet, triplet, multiplet.

TABLEAU II

$AcO\text{-}(CH_2)_n\text{-}CO\,Cl$		Rdt %	Eb_{15} (°C)	R. M. N. (*) (ppm) (CCl_4)
n = 1	(IX)	litt.	(3)	H-α = 4,90 (s).
n = 2	(X)	68	85	H-α = 3,23 (t) ; H-β = 4,35 (t).
n = 3	(XI)	91	95	H-α = 3,05 (t) ; H-β = 2,00 (m) ; H-γ = 4,11 (t).
(benzène : COCl, OAc ; positions 3, 4, 5, 6)	(XII)	litt.	(4)	H-3 = 7,18 (m) ; H-4 = 7,70 (m) ; H-5 = 7,36 (m) ; H-6 = 8,26 (m) (5).

(*) H-α désigne les protons en α du >C=O.

La condensation de ces chlorures d'acides sur l'énamine de la cyclohexanone (I) a été effectuée en présence de triéthylamine, dans le chloroforme. L'hydrolyse du sel d'immonium résultant de la condensation est réalisée par une solution à 5 % d'acide chlorhydrique à 0°C. Lors de la condensation du chlorure de l'acide β-acétoxypropionique (X), nous avons utilisé un milieu moins basique, afin de réduire les réactions de β-élimination susceptibles de se produire au cours de cette condensation. Pour cela, nous avons remplacé la triéthylamine par l'énamine elle-même.

Les β-dicétones ω-acétoxylées qui ont pu être isolées par distillation sont décrites dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU III

$(CH_2)_n$—O Ac		Rdt %	Eb (°C mm Hg)	F(°C)	R.M.N. (ppm) (CCl_4) (*)
n = 1	(XIII)	65	—	99	H-α = 4,83 (s).
n = 2	(XIV)	30	$130_{0,01}$	—	H-α = 2,50 (t) ; H-β = 4,41 (t).
n = 3	(XV)	78,5	$130_{0,05}$	—	H-α , H-β = 2,2 à 2,7 (m) ; H-γ = 4,13 (t).
Ac O	(XVI)	—	décomp.	—	——

(*) Les protons cyclohexaniques se présentent sous la forme de deux multiplets à $1,5.2,0\text{-}10^{-6}$ et $2,3\text{-}2,7.10^{-6}$.

Les β-dicétones montrent en outre un signal entre 3,5 et $4,8.10^{-6}$ correspondant à —C(=O)—C$\underline{H}$—C(=O)—, et un singulet entre 8 et 15.10^{-6}; les rapports d'intégration montrent que la forme énolique (signal à $8\text{-}15.10^{-6}$) est très importante.

La saponification des esters acétiques a été effectuée en milieu faiblement basique, carbonate de potassium en solution hydroalcoolique à 50°C, afin d'éviter la réaction de coupure donnant un cétoacide ([8]).

Les hémi-acétals (III *b*) n'ont pu être isolés, ceux-ci se déshydratant lors de la distillation pour donner les cétones (IV).

Également, nous avons synthétisé la tétrahydro-5.6.7.8 chromanone-4 (VI) par chauffage de l'acétate (XIV), avec un rendement supérieur (13 %) à celui obtenu par saponification de ce même acétate (schéma III).

SCHÉMA III

O OH OAc Δ 240°C O OH O O

(XIV) (A) (VI)

Il est difficile de savoir si (A) est l'intermédiaire de la réaction; mais R. Gelin et coll. ([2]), en condensant le chlorure d'acryloyle sur (I), obtiennent (VI), ce qui est en faveur du passage par (A).

En conclusion, la méthode décrite ici a permis de préparer la tétrahydro-4.5.6.7 coumaranone, la tétrahydro-6.7.8.9 homochromanone-5 et la tétrahydro-1.2.3.4 xanthone avec des rendements acceptables, tandis que la tétrahydro-5.6.7.8 chromanone-4 a été synthétisée avec des rendements plus faibles, quelle que soit la méthode utilisée.

(*) Séance du 11 mars 1974.

([1]) S. Hünig, E. Benzing et E. Lücke, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 2833.
([2]) R. Gelin, S. Gelin et R. Dolmazon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1409.
([3]) R. Anschütz et W. Bertran, *Chem. Ber.*, 36, 1903, p. 467.
([4]) J. Mc Connan et A. W. Titherley, *J. Chem. Soc.*, 89, 1906, p. 1333.
([5]) M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 1972, p. 2790.
([6]) C. Gerhardt, *Annalen*, 87, 1853, p. 162.
([7]) T. L. Gresham, J. E. Jansen et F. W. Shawer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1948, p. 1003.
([8]) (*a*) C. R. Hauser, F. W. Swamer et B. I. Ringler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 4023; (*b*) P. J. Hamrick, C. F. Hauser et C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 583.

Université Paris VI,
Laboratoire de Chimie XIV,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un exemple de réaction sélective d'un énantiomère sur lui-même lors de la réduction duplicative d'une cétone α, β-éthylénique racémique.* Note (*) de M[me] **Estera Touboul** et M. **Gilbert Dana**, présenté par M. Henri Normant.

La réduction électrolytique de l'un des deux énantiomères optiquement purs de l'hydrophénanthrone (+) **1** ou (−) **1** conduit à un α-glycol unique (+) **2** ou (−) **2** et non à un mélange des trois diastéréoisomères possibles : la dimérisation est *rigoureusement stéréosélective.*

La réduction électrolytique du mélange racémique (±) **1** conduit au glycol racémique unique (±) **2**, sans que jamais, dans le mélange des deux cétones antipodes, un isomère (+) **1** se soude à un isomère (−) **1** : nous dirons que la dimérisation est *rigoureusement énantiosélective.*

Au cours d'une étude générale sur les interactions diastéréoisomères ([1]) se développant lors des réductions duplicatives des cétones éthyléniques optiquement actives, nous avons mis en évidence plusieurs cas remarquables de sélectivité dans la formation des α-glycols correspondants. Dans la présente Note, nous nous proposons de faire connaître un modèle qui nous a permis d'obtenir une dimérisation à la fois rigoureusement stéréosélective et énantiosélective.

La réduction de chacun des deux inverses optiques, pris séparément, de la tétrahydro-1.9.10.10 *a* phénanthrone-3 (2 H), **1** ([2]) peut conduire à trois glycols diastéréoisomères.

1

(Optiquement pure)

Isomère **2** cis thréo cis

Isomère **3** cis érythro trans

Isomère **4** trans thréo trans

L'examen des formules montre que deux de ces isomères, le *cis*-thréo-*cis* **2** et le *trans*-thréo-*trans* **4** ont un axe de symétrie C_2 : leurs hydroxyles d'une part, leurs protons oléfiniques d'autre part, sont magnétiquement équivalents. Pour le dernier, *cis*-érythro-*trans* **3** (identique au *trans*-érythro-*cis*) les deux OH et les deux =CH sont au contraire magnétiquement discernables.

La réduction effectuée à pH 6 sous un potentiel contrôlé de 1,35 V conduit à un glycol unique (F 214°) avec un rendement de 81 %.

L'étude par RMN de ce glycol montre qu'il s'agit de l'un des isomères symétriques *cis*-thréo-*cis* **2**, dont la démonstration de structure sera publiée ultérieurement.

On note alors la correspondance

$$(+)\,\mathbf{1}\ [\alpha]_D^{22} = +363^\circ\ (CHCl_3) \rightarrow (+)\,\mathbf{2}\ [\alpha]_D^{22} = +436{,}5^\circ\ (C_5H_5N),$$

$$(-)\,\mathbf{1}\ [\alpha]_D^{22} = -361{,}5^\circ\ (CHCl_3) \rightarrow (-)\,\mathbf{2}\ [\alpha]_D^{22} = -435{,}5^\circ\ (C_5H_5N).$$

La réduction de la cétone **1** non dédoublée conduit à un glycol racémique unique qui a été identifié au mélange équimolaire de (+) **2** et de (−) **2** (recristallisé dans les mêmes conditions) par l'ensemble de ses propriétés physiques :

- spectre RMN;
- points de fusion (F 228°, sans dépression pour le mélange);
- spectres infrarouges dans KBr;
- diagrammes de poudres (rayons X).

La réduction de la cétone racémique est donc rigoureusement émantiosélective et l'identité du glycol racémique formé avec le mélange de (+) **2** et de (−) **2** montre que les dimérisations ne s'effectuent qu'entre molécules ayant la même configuration absolue, comme c'était le cas lors de la réduction d'un énantiomère pur.

Une interprétation de ces observations sera proposée, lors de la discussion générale des résultats obtenus pour des séries voisines de cétones, dans un prochain Mémoire.

(*) Séance du 4 mars 1974.

(1) D. Boucherot, Laboratoire de Chimie des Hormones du Collège de France, *Thèse*, Paris, 1973, Réf. citées.

(2) E. Touboul et G. Dana, Publication sous presse.

Laboratoire
de Chimie organique structurale,
Université de Paris VI,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Condensation de deux molécules d'acide palmitique chez* Corynebacterium diphtheriæ : *formation d'un β-céto-ester de tréhalose.* Note (*) de

MM. **Jean-Claude Promé**, **Robert W. Walker** et Mme **Charlotte Lacave**, transmise par M. Max Mousseron.

Nous avons mis en évidence la synthèse d'un mono tétradécyl-2 céto-3 octadécanoate de tréhalose à partir de deux molécules d'acide palmitique par *Corynebacterium diphtheriæ*. Par impulsions de marquage, nous avons montré que sa disparition coïncide avec l'apparition de dérivés de l'acide corynomycolique et rend très probable son intervention dans la biosynthèse de ces derniers.

L'acide corynomycolique (I), synthétisé par certaines Corynebactéries et en particulier par *Corynebacterium diphtheriæ* représente le modèle le plus simple des acides mycoliques dont de nombreux types ont été décrits chez les Mycobactéries et les Nocardiæ [(1), (2)]. Les premières études de biosynthèse de l'acide corynomycolique (3) ont montré, en cultivant les Corynebactéries sur acide palmitique marqué, que l'acide (I) synthétisé *in vivo* contenait les chaînes carbonées de deux molécules d'acide palmitique :

$$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH+\underset{\underset{CH_3}{|}}{\underset{(CH_2)_{13}}{|}}{CH_2}-COOH \rightarrow CH_3-(CH_2)_{14}-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\underset{(CH_2)_{13}}{|}}{CH}-COOH$$

(I)

Nous avons défini récemment (4) un extrait acellulaire de *C. diphtheriæ* [C 8 r $(-)^{tox^-}$, non lysogène (5)] qui effectue la condensation de deux molécules d'acide palmitique en un β-céto-ester en C_{32}, avec l'intervention d'une carboxylation. Ce système ne synthétisant pas de corynomycolate, le β-céto-ester pouvait apparaître soit comme un intermédiaire de la synthèse de l'acide corynomycolique (la séquence étant artificiellement interrompue *in vitro*), soit comme un constituant normalement accumulé dans les bactéries, soit comme un intermédiaire dans la synthèse d'autres constituants bactériens. Pour résoudre ce problème, nous avons effectué des impulsions de marquage par du palmitate d'ammonium 1-^{14}C (6) (49,2 μCi/μM, 1 μCi pour 10 ml de suspension) sur des cultures de *C. diphtheriæ* en phase exponentielle de croîssance et examiné l'évolution de la radioactivité dans les lipides contenant l'acide corynomycolique et dans le ou les lipides pouvant contenir l'acide tétradécyl-2 céto-3 octadécanoïque. L'incorporation du palmitate est arrêtée après des temps variables par un mélange chloroforme/méthanol bouillant, les lipides extraits (7), séparés sur couches minces et leur radioactivité relative mesurée par un enregistreur « Panax ». Chaque zone radioactive est saponifiée, acidifiée et les constituants éthérosolubles sont séparés et détectés par une nouvelle radiochromatographie sur couches minces, puis mesurés en scintillation liquide. Par saponification/acidification, un ester de l'acide tétradécyl-2 céto-3 octadécanoïque libère de la palmitone [hentriacontanone-15 (8)] et un ester corynomycolique l'acide correspondant. Nous avons ainsi pu mettre en évidence un lipide qui ne libère après saponification/acidification

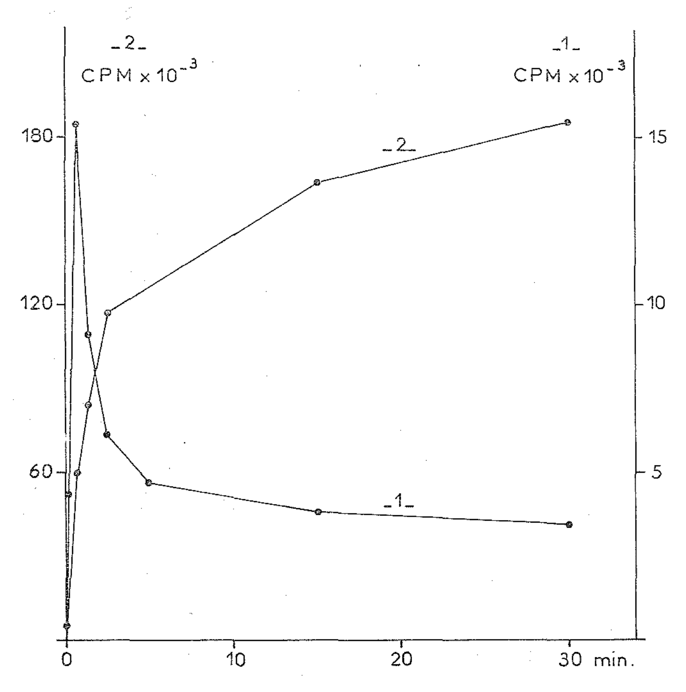


Fig. A. — Variation du marquage de la palmitone et de l'acide corynomycolique totaux obtenus par saponification/acidification des bactéries après une impulsion de marquage à 30°C par du palmitate d'ammonium 1-^{14}C. La courbe 1, échelle de droite, représente la palmitone, la courbe 2, échelle de gauche, l'acide corynomycolique.

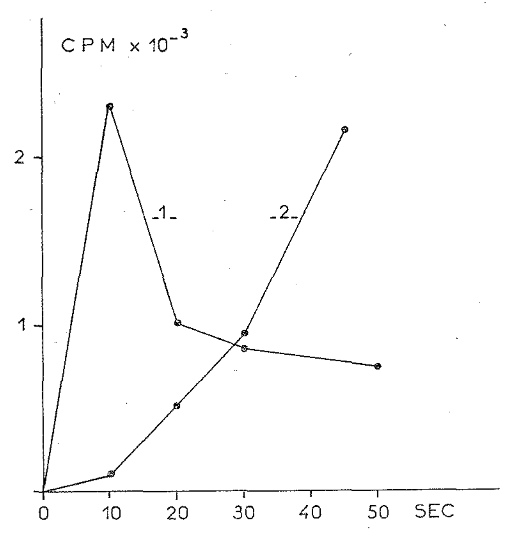


Fig. B. — Évolution du marquage de la palmitone provenant du céto-ester de tréhalose (courbe 1) et de l'acide corynomycolique provenant des lipides extractibles par solvants (courbe 2) après une impulsion de marquage à 37°C par du palmitate d'ammonium 1-^{14}C.

comme constituant marqué, que de la palmitone. Ce lipide est purifié par chromatographie. Les données acquises concernant sa structure sont les suivantes : la fraction hydrosoluble après saponification ne contient que du tréhalose (identifié par chromatographie sur papier et chromatographie en phase vapeur des dérivés TMS). La fonction β-céto-ester est identifiée par réduction ($NaBH_4$) en hydroxy-ester. L'ester de méthyle de ce dernier composé est identique au corynomycolate de méthyle synthétique et se décompose par pyrolyse en palmitaldéhyde et palmitate de méthyle, tous deux radioactifs : le marquage de ce dernier est les 2/3 du premier. Une transposition de Beckman effectuée sur l'oxime de la palmitone montre que la radioactivité est localisée sur le C_{15}. Le poids moléculaire du lipide peracétylé, mesuré par spectrométrie de masse en désorption par champ ([9]), est de 1 112, soit $C_{58}H_{96}O_{20}$. Ces résultats joints aux analyses des spectres infrarouge et ultraviolet conduisent à attribuer à ce lipide la structure d'un tétradécyl-2 céto-3 octadécanoate de tréhalose en équilibre céto-énolique. L'étude de la position du reste acyle sur le sucre et la participation de ce dernier à l'équilibre céto-énolique sont en cours.

Nous avons recherché si d'autres constituants bactériens pouvaient libérer de la palmitone marquée après des temps d'incubation courts : parmi les lipides solubles, le lipide à tréhalose déjà signalé est le seul à en libérer tandis que les lipides liés (non extractibles par les solvants) ne fournissent que de la palmitone non radioactive. La figure A montre les variations simultanées de la radioactivité dans la palmitone et l'acide corynomycolique isolés par saponification des bactéries entières. La figure B montre l'évolution de la radioactivité dans la palmitone provenant du β-céto-ester de tréhalose et dans l'acide corynomycolique obtenu à partir des lipides solubles au cours de la première minute d'incubation.

Ces résultats indiquent que le lipide à tréhalose n'est pas un produit d'accumulation, mais un intermédiaire métabolique. Il est vraisemblable que ce lipide est ensuite réduit en dérivé de l'acide (I) : l'apparition du marquage dans cet acide coïncide avec la diminution de celui de la palmitone provenant du β-céto-ester. Par addition d'entraîneurs froids, nous n'avons pu observer de marquage simultané dans d'autres constituants qui auraient pu être des dérivés naturels de transformation de ce β-céto-ester (palmitone, hydrocarbures).

La répartition de la radioactivité dans la molécule du β-céto-ester, en particulier le fait que les activités portées par les carbones 1 et 3 sont différentes, indique que les deux molécules d'acide palmitique qui ont conduit à son élaboration ont une destinée différente. Ceci est en accord avec les résultats déjà obtenus ([4]) *in vitro*, qui montraient l'intervention d'une carboxylation sur l'une des deux chaînes, avant condensation.

Le céto-acyl-tréhalose ainsi mis en évidence, représente un nouveau type de constituant bactérien. De nombreux sucres acylés contenant des acides banaux ou de type mycolique avaient été décrits, mais leur rôle dans le métabolisme bactérien restait obscur, en dépit d'un important « turn over » de certains d'entre eux ([10]). L'existence de ce céto-acyl-tréhalose et sa vraisemblable transformation en corynomycolate laissent supposer qu'il peut exister chez d'autres bactéries des dérivés similaires qui seraient des précurseurs des cétones à longues chaînes [palmitone, nocardones, mycolanones ([1])] que l'on trouve dans les insaponifiables lipidiques et expliquerait les analogies structurales entre ces cétones et les acides mycoliques correspondants : il s'agirait d'un type d'intermédiaires généraux dans la synthèse de ces groupes d'acides. On ne peut que souligner l'analogie de composition entre le lipide contenant le céto-ester et le « cord factor » (6.6'-dimycolate de tréhalose), ce qui permet d'envisager un certain nombre de filiations pour la synthèse de ce composé.

L'étude des β-céto-acyl-tréhaloses et de leur métabolisme dans les différentes bactéries synthétisant des acides mycoliques devrait conduire à élucider le mécanisme de synthèse de ces acides.

(*) Séance du 21 janvier 1974.

(1) J. Asselineau, *The bacterial Lipids*, Hermann, Paris, 1966.
(2) M. B. Goren, *Bacteriol. Rev.* 36, 1972, p. 33.
(3) M. Gastambide-Odier et E. Lederer, *Biochem. Z.*, 333, 1960, p. 285.
(4) R. W. Walker, J. C. Prome et C. S. Lacave, *Biochim. Biophys. Acta*, 326, 1973, p. 52.
(5) Cette souche nous a été donnée par le Docteur L. Barksdale (New York University School Medicine).
(6) L'acide palmitique marqué provient du C. E. A. et fait l'objet d'un contrat de fourniture.
(7) E. G. Bligh et W. J. Dyer, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37, 1959, p. 911.
(8) J. Polonsky et E. Lederer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 504.
(9) Analyse due au Service de Spectrométrie de Masse de la Société Varian (Brême).
(10) F. C. Winder, J. J. Tighe et P. J. Brennan, *J. Gener. Microbiol.*, 73, 1972, p. 539.

Centre de Recherche de Biochimie
et de Génétique cellulaires
du C. N. R. S.,
118, *route de Narbonne*,
31077 *Toulouse-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Chromatographie par perméation de gel haute résolution par recyclage : application à la séparation de diastéréoisomères, par effet de solvant.* Note (*) de M. **James Lesec**, Mme **Françoise Lafuma** et M. **Claude Quivoron**, présentée par M. Georges Champetier.

La technique de recyclage, utilisée en chromatographie par perméation de gel, permet la séparation quantitative de diastéréoisomères de type acétal-alcool. Ces séparations sont interprétées par des interactions hydrogène soluté-solvant chromatographique.

1. Introduction. — La chromatographie par perméation de gel (G. P. C.) par recyclage est une technique qui permet d'améliorer, d'une manière très efficace, les performances de la G. P. C. traditionnelle. Cette technique de recyclage, décrite par Bombaugh et Levangie [1], est généralement appliquée au cas des polymères de bas poids moléculaires et à la mise en évidence d'oligomères.

La G. P. C. traditionnelle est, par ailleurs, utilisée dans le domaine des solutés de bas poids moléculaires. Le tétrahydrofuranne étant le solvant le plus souvent choisi en G. P. C., différents auteurs [2] ont mentionné les perturbations apportées par ce solvant aux volumes d'élution des solutés, lorsque ces derniers sont capables de former des liaisons hydrogène avec le tétrahydrofuranne.

Nous avons récemment entrepris, par la technique de G. P. C. par recyclage, des recherches sur la séparation de solutés de faibles masses moléculaires et de volumes molaires très voisins. Nous avons porté notre attention sur le cas général des mélanges de diastéréoisomères qui constituent des systèmes parfaitement adaptés à une telle étude. Dans cette Note, nous présentons les premiers résultats que nous avons obtenus avec des couples de diastéréoisomères capables de former des liaisons hydrogène avec le solvant chromatographique.

2. Résultats expérimentaux. — Nous avons étudié trois couples de diastéréoisomères d'acétal-alcools, dont l'étude spectroscopique des conformations chélatées est en cours au Laboratoire [3] :

OH
O
O
OH (cis)
OH (trans)

(I_A, I_B) (II_A, II_B) (III_A, III_B)

Les dispositions relatives des groupements hydroxyle par rapport aux liaisons pontales correspondantes, sont fixées, lors de la synthèse, pour les structures II (position *cis*) et III (position *trans*). Dans ces conditions, de tels composés possèdent deux atomes de carbone asymétrique et sont, par conséquent, des couples de diastéréoisomères.

Les chromatogrammes obtenus par recyclage, ont été enregistrés avec un appareil « Waters Associates » modèle 301, équipé d'une vanne « 6 voies » permettant de relier directement la sortie du détecteur réfractométrique à l'entrée de la pompe et de recycler ainsi les éluats. Le support utilisé est un gel de polystyrène de faible porosité (« Poragel » 60 Å), disposé dans dix colonnes chromatographiques (longueur : 3 pieds; diamètre : 3/8″). Chaque couple de diastéréoisomères a été étudié au sein de deux solvants différents : le tétrahydrofuranne et l'éther di-isopropylique. Le nombre de recyclages permettant d'aboutir à des pics chromatographiques nettement séparés, dépend, dans ces conditions expérimentales, du type d'acétal-alcool et de la nature du solvant. Dans le cas de l'éther di-isopropylique, par exemple, le nombre de cycles est compris entre 4 et 12.

Nous avons caractérisé chaque couple de diastéréoisomères par la différence relative $\Delta V/V$ de leurs volumes d'élution respectifs. Ces valeurs expérimentales sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU

	$\Delta V/V$	
Composé	tétrahydrofuranne	éther di-isopropylique
(I_A, I_B)	$3{,}9.10^{-2}$	5.10^{-2}
(II_A, II_B)	$3{,}7.10^{-2}$	6.10^{-2}
(III_A, III_B)	$5{,}8.10^{-2}$	10.10^{-2}

3. DISCUSSION. — Ces premiers résultats expérimentaux montrent qu'il est possible, en G. P. C. par recyclage, de séparer quantitativement des diastéréoisomères, après un nombre très limité de cycles. Ce point est particulièrement net pour les quatre composés II_A, II_B, III_A, III_B, qui possèdent la même formule développée.

De telles séparations peuvent être interprétées par l'existence d'interactions moléculaires soluté-solvant. Pour chaque diastéréoisomère, le groupement hydroxyle peut donner lieu, au sein d'un solvant inerte, à des chélations sur la fonction acétal [(3), (4)]. En solution dans un solvant accepteur de proton tel que le tétrahydrofuranne ou l'éther di-isopropylique, il y a de plus formation, par association hydrogène avec le solvant, de molécules solvatées de volume hydrodynamique plus important. Les trois formes (« libre », chélatée et solvatée) existent donc probablement en équilibre et déterminent ainsi un volume hydrodynamique moyen différent pour chacun des deux diastéréoisomères d'une même structure. Cette interprétation a été confirmée par des essais en G. P. C. par recyclage, en utilisant le benzène comme solvant. Il n'a pas été possible, en effet, de déceler un début de séparation de diastéréoisomères au bout d'un nombre de recyclages équivalent à celui qui conduit à des séparations effectives avec un solvant accepteur de proton, ce qui prouve que la contribution des interactions hydrogène soluté-solvant aux volumes hydrodynamiques moyens, est un facteur très déterminant.

Cet effet de solvant est illustré, pour chaque couple de diastéréoisomères, par les valeurs $\Delta V/V$ enregistrées avec le tétrahydrofuranne et l'éther di-isopropylique, qui possèdent des caractères accepteurs de proton très différents (5). Il est cependant important de noter que l'augmentation des valeurs $\Delta V/V$ obtenues en substituant le tétrahydrofuranne par l'éther di-isopropylique, n'est probablement pas due uniquement à la différence des interactions soluté-solvant. Nous avons, en effet, constaté que lors du remplacement du tétrahydrofuranne par l'éther di-isopropylique, le gel de polystyrène, bien que gonflé,

subit une contraction de l'ordre de 15 %. En présence d'éther di-isopropylique, un tel gel présente donc certainement une porosité plus faible. Ces conditions différentes de gonflement interviennent, selon toute vraisemblance, dans les différences observées lorsque l'on passe d'un solvant à l'autre. Ces expériences effectuées avec des solvants chromatographiques différents montrent, de plus, que lors de la mise au point de séparations de ce type en G. P. C., il convient de choisir le solvant le mieux adapté au système gel-soluté-solvant considéré.

Une étude analogue portant sur d'autres acétal-alcools, porteurs de deux ou trois atomes de carbone asymétrique, est actuellement en cours et nous envisageons d'étendre ce type de séparations au cas de diastéréoisomères ne formant pas d'interactions spécifiques avec le solvant.

(*) Séance du 18 mars 1974.

(1) K. J. Bombaugh et R. F. Levangie, *Gel Permeation Chromatography*, K. H. Altgelt et L. Segal, éd. Marcel Dekker, New York, 1971, p. 179.

(2) J. G. Hendrickson et J. C. Moore, *J. Polym. Sci.*, A 1, 4, 1966, p. 167; J. Cazes et D. R. Gaskill, *Separ. Sci.*, 2, 1967, p. 421 et 4, 1969, p. 15; M. Duval, B. Bloch et S. Kohn, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 1972, p. 1585.

(3) F. Lafuma, R. Audebert et C. Quivoron, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 319.

(4) C. Quivoron et J. Néel, *J. Chim. Phys.*, 1966, p. 210.

(5) C. Quivoron et J. Néel, *J. Chim. Phys.*, 1966, p. 1199.

Laboratoire de Physicochimie macromoléculaire
de l'Université de Paris VI,
École Supérieure de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin,*
75005 *Paris.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la réduction d'une zéolithe* PtY. *Influence de la position et de la dispersion des atomes de platine sur la chimisorption d'hydrogène.* Note (*) de MM. **Pierre Gallezot, Alberto Alarcon-Diaz, Jean-Alain Dalmon** et **Boris Imelik,** présentée par M. Paul Laffitte.

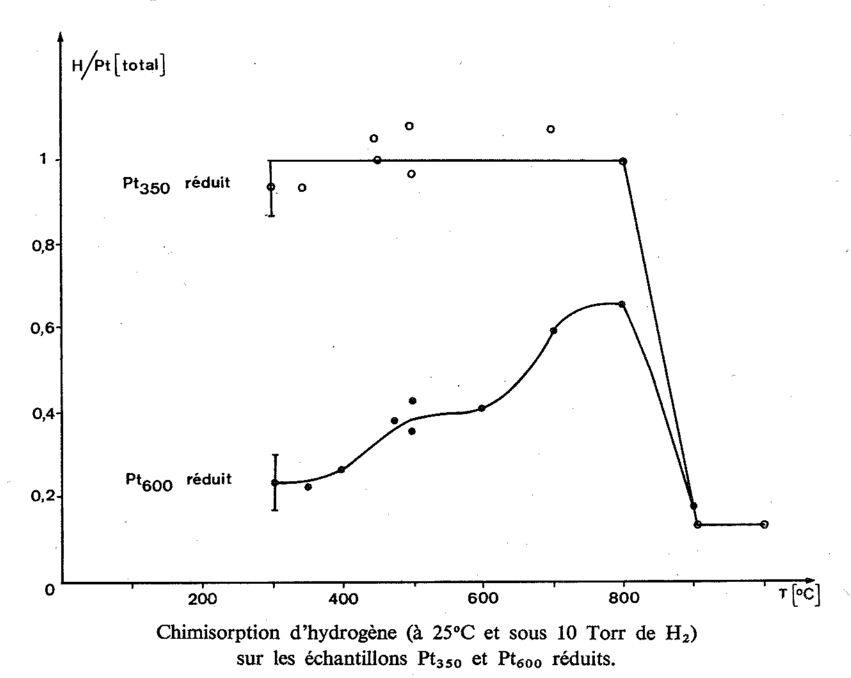
Les atomes de platine d'une zéolithe PtY, activée à 350°C puis réduite, forment des agglomérats dans les grandes cavités; les mesures de chimisorption montrent que H/Pt (total) = 1. Lorsque la zéolithe est activée à 600°C puis réduite, le platine est atomiquement dispersé dans les cavités sodalites et sa chimisorption est inhibée; l'adsorption augmente lorsque des agglomérats et des cristallites se forment aux dépens des atomes isolés.

Par réduction des cations échangeables isolés dans les cavités des zéolithes synthétiques, on peut espérer obtenir des agglomérats de quelques atomes ou des métaux atomiquement dispersés. Rabo et coll. ([1]) puis Dalla Betta et Boudart ([2]) ont effectivement caractérisé dans des zéolithes PtY réduites, des agglomérats où tous les atomes de platine sont exposés en surface et chimisorbent l'hydrogène. Récemment, deux d'entre nous ont montré que dans une zéolithe PdY activée à 600°C et réduite à 25°C, le palladium est atomiquement dispersé dans les cavités sodalites et ne chimisorbe pas l'hydrogène ([3]). Dans la présente Note, nous exposons les principaux résultats obtenus dans l'étude de la chimisorption d'hydrogène sur une zéolithe PtY réduite, en fonction de la position et de la dispersion du platine déterminées par diffraction des rayons X.

La zéolithe PtY est obtenue à partir d'une zéolithe NaY « Linde » par échange d'ions $Pt(NH_3)_4^{2+}$ dans une solution ammoniacale de $PtCl_2$. L'analyse chimique montre que la composition de la zéolithe après calcination est $Pt_{10}Na_{17}H_{19}Y$ ($Y = Al_{56}Si_{136}O_{384}$). Les échantillons sont activés par chauffage jusqu'à 350°C en montée lente de température et sous courant d'oxygène, afin d'éviter la réduction des ions Pt^{2+}; ils sont ensuite traités sous vide à 350 ou 600°C pendant 15 h (échantillons Pt_{350} et Pt_{600}). La poudre est alors transférée sans remise à l'air dans les cellules où sont effectuées les réductions.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Les méthodes mises en œuvre pour déterminer les structures des zéolithes à partir de leur diagramme de diffraction de poudre sont décrites dans des publications précédentes [([3]), ([4]), ([5])]. Dans l'échantillon Pt_{600}, neuf ions Pt^{2+} par maille occupent les sites S I′ à l'intérieur des cavités sodalites et un ion Pt^{2+} par maille occupe probablement les sites S II dans les grandes cavités [nomenclature des sites de J. V. Smith ([6])]. Lors de la réduction à 300°C, les ions Pt^{2+} quittent les sites cationiques; le calcul des fonctions de diffusion liquide ([3]) montre alors que les atomes de platine réduits restent dans les cavités sodalites, probablement à l'état isolé : environ 8 $Pt^{(0)}$ par maille sont statistiquement répartis à l'intérieur de sphères de 2,5 Å de rayon au centre des huit cavités sodalites. Après réduction à 500°C, la population des cavités sodalites diminue et, simultanément, on observe l'apparition de raies de diffraction de faible intensité correspondant à des cristallites de platine d'environ 20 Å de diamètre : les atomes $Pt^{(0)}$ ont donc commencé à migrer hors des cavités et s'agglomèrent pour former des cristallites. L'intensité des raies de diffraction, et par conséquent la quantité de platine organisé en cristallites, augmente lorsque la zéolithe réduite est chauffée sous vide à des températures croissantes jusqu'à 800°C, puis double entre 800 et 900°C; la taille moyenne des cristallites augmente peu entre 500 et 900°C.

Dans l'échantillon Pt_{350}, la répartition des cations est très différente : trois ions Pt^{2+} par maille viennent occuper les sites S I', les sept autres cations sont dans les grandes cavités, mais n'ont pu être localisés. Les mesures de consommation d'hydrogène montrent que le platine se réduit dès 100°C. Après chauffage sous vide entre 400 et 500°C de l'échantillon Pt_{350} réduit, on observe l'apparition de cristallites de platine en très faible quantité; jusqu'à 800°C le nombre et la taille des cristallites n'augmentent pas; puis entre 800 et 900°C, les cristallites se forment en grand nombre : il y a huit fois plus de cristallites de 23 Å à 900°C qu'à 800°C.



Chimisorption d'hydrogène (à 25°C et sous 10 Torr de H_2) sur les échantillons Pt_{350} et Pt_{600} réduits.

Étude de la chimisorption d'hydrogène. — Les mesures d'adsorption d'hydrogène ont été réalisées sur les deux échantillons Pt_{350} et Pt_{600} réduits. Le calcul du volume effectivement consommé au cours de la réduction (à 300°C sous 300 Torr d'hydrogène pendant 15 h) montre que tout le platine est réduit. Les adsorptions d'hydrogène sont conduites à température ambiante sous 10 Torr d'hydrogène après traitement des échantillons sous vide pendant 2 h à des températures comprises entre 300 et 900°C. Les valeurs du rapport H/Pt (total) sont portées sur la figure en fonction de la température de traitement des échantillons. On constate que pour Pt_{350} réduit, H/Pt (total) = 1 lorsque la température de traitement est comprise entre 300 et 800°C, puis décroît fortement après traitement à 900°C. Par contre dans Pt_{600} réduit, la chimisorption, d'abord faible après traitement à 300°C [H/Pt (total) = 0,25], augmente après des chauffages successifs jusqu'à 800°C [H/Pt (total) = 0,65] puis comme dans l'échantillon précédent décroît après traitement à 900°C. Ces comportements très différents peuvent être interprétés à partir des résultats de l'étude cristallographique.

Les ions Pt^{2+} occupent essentiellement les grandes cavités dans Pt_{350}; dès la température de réduction, les atomes $Pt^{(0)}$ qui ne sont plus liés au réseau aluminosilicate, peuvent

facilement franchir les ouvertures de 7,5 Å de diamètre qui les séparent des autres atomes $Pt^{(0)}$ occupant les grandes cavités contiguës. Il se forme vraisemblablement des agglomérats de quelques atomes (< 10 Å) à l'intérieur des grandes cavités; ces agglomérats ont une taille trop grande pour sortir des grandes cavités et restent donc stables dans cet état jusqu'à 800°C. Tous les atomes de ces agglomérats peuvent chimisorber l'hydrogène : on observe bien un rapport H/Pt (total) = 1 jusqu'à 800°C. Entre 800 et 900°C les cristallites d'environ 23 Å se forment en grand nombre aux dépens des agglomérats; ce phénomène, éventuellement lié à la destruction du réseau aluminosilicate qui s'opère dans cet intervalle de température, provoque une diminution importante de la quantité d'hydrogène chimisorbé [H/Pt (total) décroît de 1 à 0,16]. Toutefois cette diminution est anormalement grande : le rapport H/Pt (total) devrait être égal à 0,37 pour des cristallites de 23 Å. Il faut donc supposer que les cristallites de platine occlus dans la zéolithe (dont le réseau cristallin est totalement détruit à 900°C) ont leur chimisorption perturbée. Cette occlusion dans un solide ayant perdu sa porosité permet également de comprendre pourquoi les cristallites grossissent difficilement par frittage au-delà de 900°C.

L'étude structurale de Pt_{600} montre que les atomes $Pt^{(0)}$ restent isolés dans les cavités sodalites. Les résultats de chimisorption peuvent alors être interprétés en admettant que le platine atomiquement dispersé dans les cavités sodalites n'adsorbe pas l'hydrogène. La chimisorption observée après chauffage à 300°C s'effectue vraisemblablement sur le platine qui n'est pas dans les cavités sodalites et qui forme des agglomérats. Entre 400 et 500°C les atomes $Pt^{(0)}$ de 2,75 Å de diamètre peuvent commencer à migrer par les ouvertures de 2,2 Å hors des cavités sodalites et forment alors des agglomérats dans les grandes cavités ou des cristallites. La chimisorption augmente lorsque les agglomérats et les cristallites apparaissent en nombre de plus en plus grand aux dépens des atomes isolés. Elle atteint son maximum après traitement à 800°C, puis décroît pour les mêmes causes que dans l'échantillon Pt_{350} réduit.

Deux interprétations peuvent rendre compte du fait que le platine atomiquement dispersé dans les cavités sodalites n'adsorbe pas l'hydrogène :

il peut s'agir d'une propriété intrinsèque : un atome isolé ne possèdant pas les propriétés collectives d'un métal ne chimisorberait pas l'hydrogène;

il peut s'agir d'un effet de support : les atomes sont au contact des sites acides de Lewis du réseau aluminosilicate; un transfert partiel d'électron de l'atome vers le site accepteur peut se produire et l'atome partiellement ionisé ne peut chimisorber l'hydrogène.

(*) Séance du 18 mars 1974.

(1) J. A. RABO, V. SCHOMAKER et P. PICKERT, *Proc. Int. Congress Catalysis*, North Holland Pub. Company, Amsterdam, 2, 1965, p. 1264.

(2) R. A. DALLA BETTA, M. BOUDART, *Catalysis*, North Holland Pub. Company, Amsterdam, 1, 1973, p. 1329.

(3) P. GALLEZOT et B. IMELIK, *Adv. Chem. Series*, 121, 1973, p. 66.

(4) P. GALLEZOT, Y. BEN TAARIT et B. IMELIK, *J. Catalysis*, 26, 1972, p. 295.

(5) P. GALLEZOT, Y. BEN TAARIT et B. IMELIK, *J. Phys. Chem.*, 77, 1973, p. 2556.

(6) J. V. SMITH, *Adv. Chem. Series*, 101, 1971, p. 171.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
C. N. R. S.,
39, *boulevard du* 11-*Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne.*

CHROMATOGRAPHIE. — *Théorie de la rétention de solutés élués avec des phases stationnaires contenant des polymères de l'éthylène glycol.* Note (*) de MM. **Sid-Ahmed Taleb Benbiab** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par M. Gaston Charlot.

Lorsque les solutés sont élués avec une phase stationnaire contenant des polymères comme solvant, la théorie générale de la rétention élaborée en utilisant l'étude des solutions n'est pas valable. Nous présentons une théorie de la rétention selon laquelle chaque fonction chimique du polymère contribue à la rétention du soluté avec un coefficient déterminé. L'exemple choisi concerne les polymères de l'éthylène glycol de masses molaires comprises entre 400 et 20 000, et les solutés sont des alcanes normaux et des alcools. Les temps de rétention ainsi calculés coïncident bien avec les valeurs calculées des temps correspondants.

La théorie générale de la rétention des solutés élués avec une phase stationnaire contenant un solvant liquide a été élaborée en faisant appel à la thermodynamique des solutions très diluées [1]. Ainsi, le temps de rétention t_r du soluté est proportionnel au nombre de moles de solvant Nl situé dans la colonne, selon la relation

(1) $$t_r - t_g = t_g \frac{N_l}{N_g^0} \frac{1}{\gamma} \exp \frac{\Delta G_v^0}{RT},$$

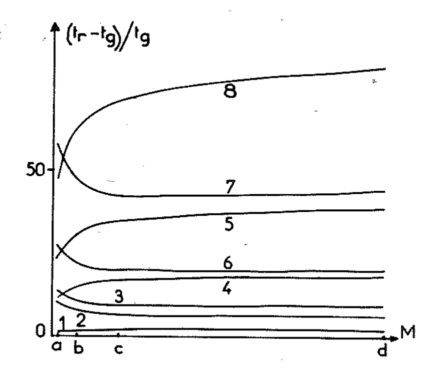
dans laquelle :
t_g est le temps de séjour du gaz vecteur dans la colonne;
N_g^0 est le nombre de moles du gaz vecteur situé dans la colonne à la pression atmosphérique;
γ est le coefficient d'activité de la solution;
ΔG_v^0 est l'enthalpie libre standard de vaporisation du soluté à la température T;
R est la constante des gaz parfaits.

Cette équation (1) a été vérifiée dans de nombreux cas, et notamment lorsque le solvant est le squalane [2]. Par contre, dans le cas où le solvant est constitué par un polymère, le temps de rétention ne peut plus être calculé en utilisant cette même relation. En effet, sur la courbe représentant la variation du rapport des temps $(t_r - t_g)/t_g$ en fonction de la masse molaire de différents polymères de l'éthylène glycol choisis comme solvant, nous constatons que cette variation n'est pas linéaire, et présente rapidement une tendance asymptotique horizontale.

Ainsi, pour élaborer la théorie de la rétent'on des solutés avec un polymère liquide, il faut choisir une voie différente de celle de la thermodynamique des solutions classiques. Pensant que sont responsables de la rétention du soluté, les différentes fonctions du polymère, nous proposons donc de déterminer la valeur de la contribution à la rétention de ces fonctions. En considérant que le rapport $(t_r - t_g)/t_g$ par gramme de polymère définit le mieux la valeur de la rétention, nous présentons ainsi l'équation

(2) $$\frac{t_r - t_g}{t_g} = A_{OH}\, n_{OH} + B_O\, n_O,$$

dans laquelle : A_{OH} et B_O sont des coefficients représentant la contribution à la rétention de la fonction OH et de la fonction O du polymère vis-à-vis de chaque soluté et n_{HO} et n_O sont respectivement le nombre de fonctions OH et O situées dans 1 g de polymère.



Variation du $(t_r - t_g)/t_g$ en fonction de la masse molaire du solvant à 60°C.
Polyéthylène glycol : (*a*) 400; (*b*) 1 500; (*c*) 4 000; (*d*) 20 000.
1, 4, 5, 8 : alcanes en C 7, C 10, C 11 et C 12.
2, 3, 6, 7 : méthanol, éthanol, propanol, butanol.

En constatant que la masse molaire M d'un polyéthylène glycol de formule générale

$$HO-(CH_2-CH_2-O)_{n-1}-CH_2-CH_2-OH$$

peut se mettre sous la forme

$$M = 44 \times n + 18, \qquad (3)$$

on calcule aisément les nombres de groupements n_{OH} et n_O réunis dans le tableau I pour les différents polymères.

TABLEAU I

Valeurs de n_{OH} et n_O par gramme de polymère

Masse molaire	n_{OH}	n_O
400	0,005	0,019 2
1 500	0,001 33	0,022 45
4 000	0,000 5	0,022 62
20 000	0,000 1	0,022 7

Les conditions opératoires choisies sont :

Colonne : longueur, 2 m; diamètre intérieur, 4,65 mm.

Support : « chromosorb » HMDS 80/100 mesh;

Solvant : polyéthylène glycol : 10 % pondéral du support.

Pression de l'hydrogène utilisé comme gaz vecteur : 1,44 atm.

Température d'élution : 60°.C

Les valeurs des coefficients A_{OH} et B_O ont été déterminées en utilisant les quatre polyéthylène glycols de masse molaire différente, et comme solvant des alcanes normaux et des alcools primaires.

TABLEAU II

Valeurs de A_{OH} et B_O à 60°C

	Pentane	Hexane	Heptane	Octane	Nonane	Décane
A_{OH}	− 2,3	−10,5	−26,4	− 64,6	−147,4	−347
B_O	10,6	22,8	48,5	102,6	212	442
	Undécane	Dodécane	Méthanol	Éthanol	Propanol	Butanol
A_{OH}	−770	−1764	538	711	1303	2652
B_O	916	1916	177	233	495	1068

Les valeurs de A_{OH} et B_O du tableau II sont les valeurs moyennes de huit mesures expérimentales.

En utilisant ces valeurs de A_{OH} et B_O, nous pouvons déterminer une valeur calculée du rapport des temps $(t_r - t_g)/t_g$, que nous pouvons comparer à une valeur expérimentale du même rapport (tableau III). Ces valeurs sont exprimées par gramme de solvant, pour les quatre polymères de masse molaire différente. Nous constatons ainsi que les valeurs expérimentales et calculées sont en bon accord pour les différents polymères.

TABLEAU III

Valeurs de $(t_r - t_g)/t_g$ expérimentales et calculées

		Pentane	Hexane	Heptane	Octane	Nonane	Décane
P. E. G. 400	Expérimentale	0,18	0,37	0,77	1,59	3,30	6,49
	Théorique	0,19	0,38	0,80	1,64	3,33	6,76
P. E. G. 1 500	Expérimentale	0,19	0,46	0,96	2,03	4,18	8,69
	Théorique	0,23	0,50	1,05	2,22	4,56	9,46
P. E. G 4 000	Expérimentale	0,22	0,49	1,04	2,21	4,53	9,41
	Théorique	0,24	0,51	1,08	2,29	4,72	9,85
P. E. G. 20 000	Expérimentale	0,26	0,53	1,14	2,40	4,98	10,39
	Théorique	0,24	0,52	1,09	2,32	4,80	10,00

		Undécane	Dodécane	Méthanol	Éthanol	Propanol	Butanol
P. E. G. 400	Expérimentale	13,18	26,60	5,95	7,82	15,63	32,78
	Théorique	13,74	26,83	6,08	8,03	16,01	33,75
P. E. G. 1 500	Expérimentale	17,90	36,78	4,21	5,53	11,50	24,56
	Théorique	19,50	40,62	4,70	6,19	12,85	27,52
P. E. G. 4 000	Expérimentale	19,34	39,90	4,20	5,46	11,49	24,48
	Théorique	20,33	42,42	4,27	5,64	11,85	25,48
P. E. G 20 000	Expérimentale	21,63	45,59	4,25	5,60	11,83	25,65
	Théorique	20,73	43,29	4,07	5,38	11,40	24,55

(*) Séance du 11 mars 1974.

(1) M. H. GUERMOUCHE et J. M. VERGNAUD, *J. Chromatogr.*, 58, 1971, p. 169.
(2) M. H. GUERMOUCHE et J. M. VERGNAUD, *J. Chromatogr.*, 81, 1973, p. 19.

Laboratoire de Chimie analytique,
U. E. R. des Sciences,
Université de Saint-Étienne,
23, rue du Docteur-Michelon,
42100 Saint-Étienne.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude de la solvatation préférentielle des polyméthacrylates syndiotactiques et isotactiques en solution dans le mélange dioxanne-méthanol.* Note (*) de MM. **Issa Katime** et **Claude Strazielle**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons déterminé la solvatation préférentielle du système polyméthacrylate de méthyle-dioxanne-méthanol en fonction de la composition du mélange de solvants pour deux échantillons de tacticité différente : l'un syndiotactique, l'autre isotactique. Dans les deux cas le polyméthacrylate de méthyle présente une inversion de la solvatation : le méthanol solvate préférentiellement le polymère pour les mélanges à faible pourcentage en méthanol et inversement le dioxanne est préférentiellement adsorbé par le polyméthacrylate de méthyle pour les mélanges plus riches en méthanol. Cependant, l'adsorption du méthanol est plus prononcée dans le cas de l'échantillon isotactique que pour l'échantillon syndiotactique.

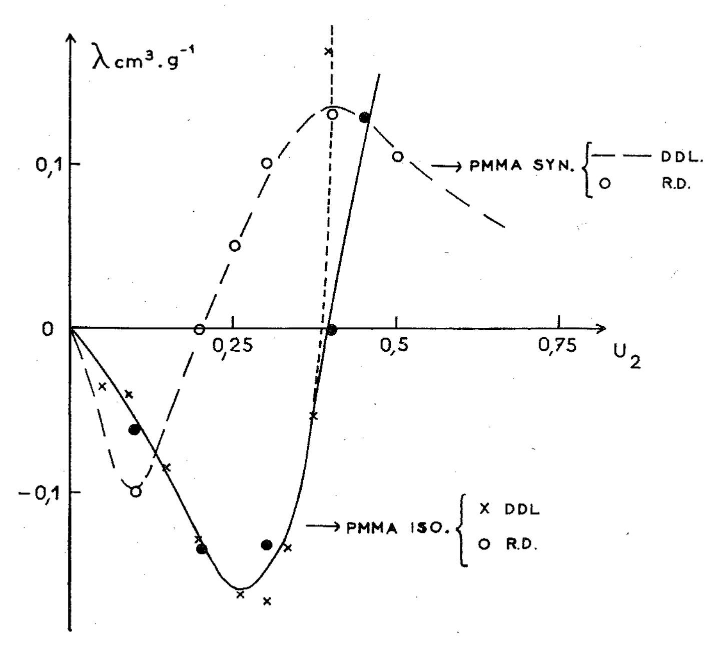
Les phénomènes de solvatation préférentielle que l'on rencontre dans les systèmes ternaires constitués par un polymère en solution diluée dans un mélange de solvants sont fonction d'un certain nombre de paramètres comme la composition du mélange, la nature des solvants, la masse moléculaire et la structure du polymère, la température, etc. L'influence de ces différents paramètres a surtout été étudiée pour le polystyrène qui est un polymère non polaire ([1]). Il est vraisemblable que d'autres paramètres plus spécifiques au PMMA comme son caractère polaire et sa stéréorégularité peuvent influencer la solvatation préférentielle de ce polymère. Les études relatives au polyméthacrylate en milieu ternaire sont peu nombreuses et parfois contradictoires [([2]), ([3])]. Dans cette Note, nous voudrions présenter quelques résultats préliminaires obtenus pour le polyméthacrylate en solution dans le mélange dioxanne-méthanol pour deux échantillons de tacticités très différentes.

COEFFICIENT DE SOLVATATION PRÉFÉRENTIELLE DU SYSTÈME : POLYMÉTHACRYLATE (PMMA) (3) - DIOXANNE (1) - MÉTHANOL (2). — Le coefficient de solvatation préférentielle λ (qui représente l'excès de la fraction en volume du solvant 1 adsorbé par gramme de polymère) a été déterminé pour deux échantillons de PMMA de tacticités très différentes mais de masses moléculaires moyennes en poids élevées et pratiquement identiques. Il s'agit d'un PMMA syndiotactique à 85 % (PMMA S) préparé par voie anionique et de masse M_w égale à 610 000. Le second échantillon est un PMMA isotactique à 95 % (PMMA I) sa masse moléculaire est de 616 000.

Le coefficient λ a été mesuré en fonction de la fraction en volume u_2 du méthanol par diffusion de la lumière et par réfractométrie différentielle à composition constante des solvants et à potentiel chimique constant des solvants (c'est-à-dire avant et après dialyse entre solution ternaire et solvant binaire correspondant). La méthode utilisant la réfractométrie différentielle après dialyse est plus directe et a l'avantage de ne pas être affectée par l'agrégation du polymère quand on opère à des compositions voisines de la composition de démixtion (il s'agit ici d'un mélange solvant + précipitant). Le domaine des compositions des mélanges que nous avons étudiées varie du solvant pur ($u_2 = 0$) jusqu'à la composition proche de la composition « théta » u_{2c} c'est-à-dire la composition pour laquelle le second coefficient du viriel A_2 est nul. Il est à noter à ce propos que l'on observe une différence de comportement de ces deux échantillons puisque les compositions u_{2c} sont respectivement de 0,7 et 0,45 pour le PMMA syndiotactique et

le PMMA isotactique. Ce dernier résultat semble indiquer que le dioxanne se comporte comme un meilleur solvant pour le PMMA syndiotactique; cette observation peut être rapprochée de celles faites récemment pour d'autres systèmes solvant-précipitant comme les mélanges toluène-hexane ([4]) et chloroforme-hexane ([5]).

Les résultats de cette étude sont donnés sur la figure qui représente les variations du coefficient de solvatation préférentielle λ relatif au dioxanne et déterminé par diffusion de la lumière et par réfractométrie pour les deux échantillons.



Variation du coefficient de solvatation préférentielle λ relatif au dioxanne en fonction de la composition du mélange de solvants pour le système PMMA dioxanne-méthanol.

----	PMMA syndiotactique	(diffusion de la lumière);
○	» »	(réfractométrie différentielle);
×	PMMA isotactique	(diffusion de la lumière);
●	» »	(réfractométrie différentielle).

Qualitativement, nous observons pour les deux types de PMMA le même phénomène d'inversion de la solvatation préférentielle. Il existe un domaine de compositions (celles des faibles teneurs en méthanol) pour lequel le PMMA adsorbe préférentiellement le méthanol ($\lambda < 0$) alors que pour les mélanges plus riches en méthanol c'est le bon solvant qui solvate préférentiellement le polymère. Cette forte adsorption initiale du méthanol déjà observée pour le mélange benzène-méthanol par exemple peut s'expliquer aisément par des interactions spécifiques (dipôle-dipôle ou liaison hydrogène) entre le groupement carboxylique $\rangle C=O$ et le méthanol. A ces interactions spécifiques, s'ajoute l'adsorption du dioxanne (bon solvant) sur la chaîne polymérique, adsorption qui devient de plus en plus importante à mesure que la proportion de méthanol augmente dans le mélange d'où cette inversion dans la solvatation préférentielle.

D'un point de vue quantitatif, il existe cependant une différence importante dans le comportement de la solvatation préférentielle des deux types de PMMA. L'adsorption du méthanol que l'on observe dans le domaine des faibles pourcentages en méthanol est nettement plus marquée pour le PMMA isotactique que pour le PMMA syndiotactique : c'est ainsi que les valeurs maximales de l'adsorption du méthanol situées à $u_2 = 0{,}1$ par le syndio et $u_2 = 0{,}25$ pour l'isotactique sont respectivement de 0,1 et 0,16, de même on observe un écart très important dans la composition pour laquelle on obtient l'inversion de la solvatation préférentielle : cette dernière composition $(u_2)_{\text{inversion}}$ passant de 0,2 à 0,4 lorsque l'on considère soit le polymère syndiotactique soit le polymère isotactique; c'est pratiquement dans tout le domaine des compositions où le PMMA isotactique est en solution ($u_{2c} = 0{,}45$) que le méthanol est adsorbé préférentiellement par le polymère.

Il reste à signaler un dernier point qui indique également une différence dans le comportement de ces deux types de PMMA dans le mélange dioxanne-méthanol. En effet, dans le domaine de composition voisine de la composition « théta » pour le PMMA isotactique (c'est-à-dire pour u_2 compris entre 0,4 et 0,45), les valeurs du coefficient λ obtenues par diffusion de la lumière sont nettement plus élevées que celles qui sont données par réfractométrie différentielle avant et après dialyse : nous avons par exemple pour $u_2 = 0{,}42$, un coefficient λ de 0,45 par diffusion de la lumière alors que par réfractométrie il n'est que de 0,05. Cette divergence ne peut s'expliquer que par la présence d'agrégats dans le PMMA isotactique au voisinage de la composition « théta ». Le phénomène d'agrégation ne se produit pas pour le PMMA syndiotactique puisque les valeurs de λ obtenues par les deux méthodes sont concordantes entre elles dans tous les domaines des compositions étudiées ($0 < u_2 < 0{,}67$). Finalement, ce dernier résultat met en évidence la nécessité d'effectuer la détermination du coefficient λ directement par réfractométrie différentielle dans le cas où l'agrégation du polymère peut perturber les mesures de diffusion de lumière qui fournissent alors des valeurs erronées du coefficient λ.

En conclusion, les résultats que nous venons de présenter montrent une nette influence de la tacticité du polyméthacrylate de méthyle sur les phénomènes de solvatation préférentielle dans le mélange dioxanne-méthanol. Il ne s'agit que de résultats préliminaires concernant seulement la solvatation préférentielle pour deux échantillons de PMMA de masses élevées, mais de tacticités différentes. Il serait alors intéressant de réaliser une étude plus approfondie du comportement de PMMA de tacticités et de masses variables (solvatation préférentielle, dimensions moléculaires, second coefficient du viriel, etc.) en solution dans les mélanges dioxanne-méthanol ou dans tout autre mélange.

(*) Séance du 18 mars 1974.

(1) M. Hert, C. Strazielle et H. Benoit, *Makromol. Chem.*, 172, 1973, p. 169.

(2) S. Fujishige et H. G. Elias, *Makromol. Chem.*, 155, 1972, p. 127.

(3) P. Kratochvil, D. Strakova et D. K. Carpenter, *Makromol. Chem.*, 162, 1972, p. 275.

(4) A. Roig, I. Katimé et F. G. Blanco, *Anal. Real Soc. Espan. de Fis. y Quim.*, Soc. B. Quimica, 66, 1970, p. 757.

(5) H. G. Elias, M. Dobler et M. R. Wyss, *J. Polym. Sci.*, 46, 1960, p. 264.

C. N. R. S.,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg-Cedex.*

CHIMIE STRUCTURALE. — *La liaison* P—N *dans le motif* R_2P_{III}—NHR′. *Étude en spectrographie infrarouge de l'influence des substituants* R *et* R′ *sur la réactivité du doublet de l'atome d'azote et la mobilité du proton* (N)—H. Note (*) de M. **Naceur Ayed**, Mme **Raymonde Mathis**, MM. **Ramon Burgada** et **Ferdinand Mathis**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a étudié l'effet de solvant sur la fréquence (P) N—H de quelques aminophosphines, et le parallélisme entre le taux d'échange et la multiplicité de la liaison P—N.

Dans une Note précédente [1], nous avons rassemblé les nombres d'ondes ν_{0-1} et ν_{0-2} (NH) dans ces composés en solution dans le tétrachlorure de carbone. La bande d'absorption correspondante est généralement double et correspond à des isomères de conformation autour de la liaison P—N; l'anharmonicité $2\,\Delta\nu_{1-2}$ (NH) varie en fonction des substituants de l'atome de phosphore.

Dans le présent travail, nous avons essayé de mettre en évidence l'influence des substituants des atomes de phosphore et d'azote sur l'état d'hybridation de ce dernier :

— d'une part, en étudiant la variation du nombre d'onde ν_{0-1} (NH) dans les solvants;

— d'autre part en suivant la réaction

$$CF_3COOMe + R_2P-NHR' \rightarrow R_2P-OMe + CF_3CONHR'$$

en infrarouge [l'intensité de la bande $\nu_{C=O}$ ester du trifluoroacétate de méthyle diminue au cours de la réaction; celle de la bande $\nu_{C=O}$ amide augmente] ou en RMN [le signal δP^{31} de l'aminophosphine disparaît progressivement pour être remplacé par celui de R_2P-OMe]. Les tableaux I et II rassemblent les résultats des mesures.

1. VARIATION DE ν_{0-1} (NH) DANS LES SOLVANTS. — La fréquence du groupement NH varie d'autant plus dans des solvants accepteurs que le proton (N)—H est « acide », c'est-à-dire que l'atome d'azote a un caractère sp^2 plus marqué. Le tableau I montre que ce caractère sp^2 s'accentue quand on passe des composés

$R_2 = \Phi_2$ à $R_2 =$ [—O / —O] [ou $(OMe)_2$] et à $R_2 =$ [cycle benzénique O, O]

Ceci met en évidence l'influence des substituants de l'atome de phosphore (les atomes d'oxygène électronégatifs favorisent plus que les atomes de carbone la délocalisation du doublet de l'atome d'azote vers les orbitales *d* du phosphore et accentuent le caractère de liaison multiple de P—N); cet effet est encore plus grand quand les atomes d'oxygène délocalisent leurs doublets dans le cycle benzénique

[cycle benzénique O, O]

TABLEAU I : EFFETS DE SOLVANT SUR LA FREQUENCE N-H DE QUELQUES AMINOPHOSPHINES

SOLVANTS	EPAISSEUR DES CUVES	Ø₂P–N(H)nBu	Ø₂P–N(H)iPr	Ø₂P–N(H)tBu	(MeO)₂P–N(H)Me	(MeO)₂P–N(H)tBu	(cycl. O₂)P–N(H)nBu	(cycl. O₂)P–N(H)iPr	(cycl. O₂)P–N(H)tBu	(benzo O₂)P–N(H)nBu	(benzo O₂)P–N(H)iPr	(benzo O₂)P–N(H)tBu
HEXANE ν_{0-1}(NH)	1 mm	∿ 3400	3373	3375	3439,5 3403	3396 3376	3415 3386	3404 3370	3389 3363	3410 3375	3397 3360	3380 3349
CCl_4	5 cm	3391	3373	3375	3435,5 3402	3395 3375,5	3412 3385	3401 3369	3385 3364	3405 3372	3393 3358	3377 3347
CS_2	2 cm	3379	3365	3367	3426 3393	3388 3367	3401 3375	3392 3360	3376 3353	3395 3358	3383 3346	3367 3336
$CHCl_3$	186µ	3395	3374	3373	3432 3390	3388 3373	3407 3378	3396,5 3366	3356 3327	3401 3371	3389 3357	3370 3345
CH_2Cl_2	1 mm	3385-90	3372	3372	3426 3392	3387 3369	3392 3375	3391,5 3361	3374 3354	3395 3366	3383 3351	3365 3340
C_6H_6	186µ	3380	3361	3366	3419 3382	3368	3391 3365	3380 3356	3348	3379 3345	3364 3333	3340 3326
CH_3NO_2	100µ	3380	3366	3369	3418 3385	3358	3385 3360	3383 3355	3355 3346	3382	3370	3355 3335
CH_3CN	186µ	3365	3348	3352	3392 ∿3360	3340	3367 3350	3354 3330	3328	3334	3330	3300
DIOXANNE	186µ	3347	3325	3331	3366 3335	3316	3328	3320	3310	3301	3287	∿ 3280 ∿ 3250
PYRIDINE	100µ	3270	3264	3255	3270	3239	∿ 3245	3232	3230	3155	3165	3155
CCl_4 ν_{0-2}(NH)	5 cm	6620	6585	6580	6715 6650	∿6620 6590	6678 6617	6656 6585	6610-5 ∿ 6570	6666 6598	6642 6570	6600 6540
ETAT CONDENSE	Film	3370 3280	3361-2 3274-5	3365-6 3296	3360	3315	∿ 3350	3335-6	3320	3368	3360	3331
CCl_4 $2\Delta\nu_{1-2}$(NH)		165	161	170	156 154	∿ 170 160	146 153	146 153	155 158	144 146	144 146	152 152
$\nu_{CCl_4} - \nu_{Diox}$(NH)		44	48	44	67 69	69	70	65	65	87	88	97 97

TABLEAU II : PARALLELISME ENTRE LE TAUX D'ECHANGE ET LA MULTIPLICITE DE LA LIAISON ^{III}P-N

AMINOPHOSPHINE	PRODUIT OBTENU	TAUX D'ECHANGE %	DUREE	TEMPERATURE °C	SUIVI PAR	$\nu_{CCl_4} - \nu_{Diox}(NH)$ cm^{-1}	$2\Delta\nu_{1-2}(NH)$ cm^{-1}
$Ø_2P$—NH—nBu	$Ø_2P$—OMe	50 100	30 min 2h 20	40°	IR		
$Ø_2P$—NH—iPr	$Ø_2P$—OMe	50 100	1h 50 4h 30	40°	IR	45 à 50	160 à 170
$Ø_2P$—NH—tBu	$Ø_2P$—OMe	50	7 jours	40°	IR		
$(CH_2O)_2P$—NH—nBu	$(CH_2O)_2P$—OMe	50 100	40 min 2h 30	40°	IR		
$(CH_2O)_2P$—NH—iPr	$(CH_2O)_2P$—OMe	50 100	2h 4h 50	40°	IR	65 à 70	150 à 155
$(CH_2O)_2P$—NH—tBu	$(CH_2O)_2P$—OMe	50	20 jours	40°	IR		
$C_6H_4O_2P$—NH—nBu	$C_6H_4O_2P$—OMe	50	≈14jours	40°	IR		
$C_6H_4O_2P$—NH—iPr	$C_6H_4O_2P$—OMe	50 30	27 jours 52 jours	40° 32°	IR RMN ^{31}P	90 à 100	145 à 150
$C_6H_4O_2P$—NH—tBu	$C_6H_4O_2P$—OMe	7	52 jours	32°	RMN ^{31}P		
$Ø_2P$—NMe_2	$Ø_2P$—OMe	100	12h	20°	RMN ^{31}P		
$(CH_2O)_2P$—NMe_2	$(CH_2O)_2P$—OMe	100	12h	20°	RMN ^{31}P		
$C_6H_4O_2P$—NMe_2	$C_6H_4O_2P$—OMe	9	24h	60°	RMN ^{31}P		

C'est ainsi que ν_{CCl_4}-$\nu_{dioxanne}$ augmente en passant des composés

Ø, Ø, P—N, H, R' à MeO, MeO, P—N, H, R' ou O, O, P—N, H, R' et à O, O, P—N, H, R'

On remarque que le caractère linéaire ou ramifié du substituant R' n'a pas d'effet mesurable.

2. ACTION DE CF_3COOMe. — Le mécanisme de la réaction d'échange a été interprété [2] comme une attaque nucléophile de l'atome d'azote de P—N sur le carbone de la fonction C=O; dans le cadre de cette hypothèse la vitesse de réaction est contrôlée par le pouvoir nucléophile de l'atome d'azote et par suite sensible à la variation de l'état d'hybridation de celui-ci. Il doit donc être possible d'établir une corrélation entre la cinétique de l'échange chimique et la variation du nombre d'onde ν_{0-1} (NH) dans les solvants.

Le tableau II met en évidence les deux résultats suivants :

a. pour un même substituant R' (*n*-Bu par exemple) la réaction est plus rapide pour

Ø, Ø, P — NHBu que pour O, O, PNHBu que pour O, O, PNHBu

Ceci est cohérent avec les observations faites en 1.

A un NH plus « acide » (multiplicité plus grande de la liaison P—N) correspond un échange plus lent (disponibilité moindre du doublet);

b. pour un même groupe de composés (R ne vaire pas), la réaction est plus rapide pour R' = *n*-Bu que pour R' = *i*-Pr et R' = *t*-Bu (beaucoup plus lente).

Comme le montre le tableau II la vitesse de la réaction d'échange est largement influencée par l'encombrement stérique du substituant R' de l'atome d'azote.

(*) Séance du 11 mars 1974.

[1] R. MATHIS, N. AYED, Y. CHARBONNEL et R. BURGADA, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 493.

[1] R. BURGADA, *Colloque du C. N. R. S.*, n° 182, Éditions du C. N. R. S., Paris, 1969, p. 247; R. BURGADA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 136.

Laboratoire de Chimie physique II,
Hétérocycles de l'Azote et du Phosphore,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE STRUCTURALE. — *Temps de relaxation longitudinaux de protons et géométrie moléculaire.* Note (*) de M. **Guy Pouzard**, présentée par M. Henri Normant.

Les temps de relaxation longitudinaux des protons en RMN ont été mesurés dans le cas de la bromo-2 tétraméthyl-3.3.5.5 cyclohexanone, dans un solvant polaire et dans un solvant apolaire. Moyennant certaines hypothèses, la détermination des temps de relaxation longitudinaux des protons peut servir de sonde conformationnelle.

1. Introduction. — Bien que fondamentale en RMN, l'utilisation des phénomènes de relaxation a été à peu près complètement ignorée par les chimistes, jusqu'au récent avènement des appareils de RMN commerciaux équipés des transformées de Fourier ([1]). Le développement de la technique des impulsions sélectives par Freeman et Wittekoek ([2]) a rendu possible, du moins en principe, l'étude de la relaxation magnétique nucléaire dans les systèmes organiques. Cependant, peu de travaux sont relatifs aux temps de relaxation des protons en chimie organique. L'un des rares exemples d'application de cette technique est celui très récent de Grant et coll. ([3]), dans une série de pyrannoses.

2. Rappels. — Entre deux protons distants de r_{HH}, la contribution *intramoléculaire* dipolaire T_1^{DD} au temps de relaxation total, est donnée par

$$\frac{1}{T_1^{DD}} \sim \gamma^4 \hbar^2 r_{HH}^{-6} \tau_c \quad \text{dans le cas } \omega^2 \tau_c^2 \ll 1,$$

τ_c étant le temps de corrélation du vecteur joignant les deux dipôles. La connaissance de T_1^{DD} et celle de τ_c permet donc d'accéder à la distance entre noyaux.

Malheureusement, la détermination de τ_c est très difficile. Elle peut se faire à l'aide de modèles de mouvements moléculaires plus ou moins sophistiqués ([5]). Cependant, si l'on peut vérifier l'égalité des temps de corrélation d'une molécule dans deux solutions différentes, le rapport des temps de relaxation dipôle-dipôle conduit au rapport des distances. D'autre part, l'expérience ne fournit pas directement T_1^{DD} mais le temps de relaxation total d'un noyau. Ce noyau n'étant pas isolé mais faisant partie d'un système de spins, le phénomène de « relaxation croisée » ([6]) peut être une source supplémentaire d'erreurs.

Dans le cas présent, la forme des courbes de relaxation permet de penser que ce dernier phénomène est négligeable. De plus, la relaxation est essentiellement de type dipolaire et au moins qualitativement, la comparaison des temps de relaxation obtenus est fonction de la distance entre les spins d'une même molécule.

3. Méthode expérimentale. — Comme premier exemple d'application, nous avons étudié la molécule de bromo-2 tétraméthyl-3.3.5.5 cyclohexanone. Les spectres ont été réalisés sur un appareil « Varian XL-100 » équipé des transformées de Fourier. La séquence des impulsions est $T-180°-t-90°-T-90°$, où T comprend le temps d'acquisition des données et un délai assez grand pour que T soit égal à au moins 5 fois la valeur du plus

grand temps de relaxation de la molécule. Les concentrations molaires sont de l'ordre de 0,1 $M.l^{-1}$ et les échantillons ont été soigneusement dégazés et scellés sous vide. Après quatre ou cinq cycles de dégazage par congélations et liquéfactions successives sous vide, la quantité d'oxygène dissout est négligeable. Les solvants utilisés sont deutériés, ce qui présente le double avantage d'avoir un verrouillage champ-fréquence non affecté par les impulsions et de réduire au minimum les phénomènes de relaxation intermoléculaire. La température des expériences a été maintenue constante.

4. Résultats. — Expérimentalement les courbes obtenues en portant le logarithme de la hauteur des pics en fonction de *t*, sont des droites qui permettent de déduire la valeur des temps de relaxation longitudinaux T_1. Dans cette première étude, la détermination a été faite graphiquement. Les résultats sont résumés dans le tableau :

Tableau

Temps de relaxation (en secondes) des protons

Solvant	Forme prépondérante (7)	H_{2e}	H_{4a}	H_{4e}	H_{6a}	H_{6e}	M_e (*)
C_6D_6		11,5	3,8	4,8	4,8	5,2	3,6
$CD_3C(=O)CD_3$		H_{2a} 7	3,8	4,4	4,6	5,4	3,6

(*) Les quatre méthyles ont des temps de relaxation équivalents dans les deux solvants.

Comme noté par Grant et coll., on constate une différence significative entre les temps de relaxation des protons axiaux et équatoriaux portés sur un même atome de carbone. Il est tentant d'attribuer cette différence au fait que les protons axiaux sont « aidés » dans leur relaxation par les autres protons axiaux, (puisque la distance entre protons axiaux portés des carbones en position 1,3 est plus courte que celle entre protons axiaux-équatoriaux ou équatoriaux-équatoriaux sur ces mêmes positions). Cependant, le mécanisme essentiel de la relaxation reste le mécanisme dipôle-dipôle entre protons géminés. Ce fait est confirmé par les temps de relaxation trouvés pour le proton en position 2 : environ 11,5 s lorsqu'il est essentiellement équatorial et environ 7 s lorsqu'il est essentiellement axial. De telles différences peuvent servir de « sonde conformationnelle » et en particulier la mesure des temps de relaxation dans une série de molécules bloquées est un moyen d'accès à une étude quantitative de l'effet « réflexe » ou « anti-réflexe » (8).

Les protons des groupements méthyle ont des temps de relaxation équivalents dans les deux solvants. Ce résultat joint à la très faible variation des autres temps de relaxation (H_2 excepté) avec le solvant est une indication de l'égalité des temps de corrélation dans les deux solutions.

Il faut enfin noter que les protons en position 4 ont des temps de relaxation plus courts que les protons en position 6, ce qui tendrait à prouver leur rapprochement (angle H_{4a} C_4 H_{4e} < angle H_{6a} C_6 H_{6e}).

Les Professeurs C. A. Mc Dowell et L. D. Hall de l'Université de Colombie britannique (Vancouver, Canada) ont mis sans réserve à notre disposition leur matériel; le Professeur B. Waegell et le Docteur J. P. Zahra de l'Université de Marseille III nous ont fourni un échantillon de bromo-2 tétraméthyl-3.3.5.5 cyclohexanone.

(*) Séance du 25 février 1974.

(1) (*a*) R. R. Ernst et W. A. Anderson, *Rev. Sci. Instr.*, 3, 1966, p. 93; (*b*) R. L. Wold, J. S. Waugh, M. P. Klein et D. E. Phelps, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 3831; (*c*) R. Freeman et H. D. W. Hill, *J. Chem. Phys.*, 53, 1970, p. 4103.

(2) R. Freeman et S. Wittekoek, *J. Magn. Res.*, 1, 1969, p. 283.

(3) C. W. M. Grant, L. D. Hall et C. M. Preston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 7742.

(4) *Voir* par exemple A. Abragam, *Les principes du magnétisme nucléaire*, P. U. F., 1961, p. 291 et et suiv.

(5) (*a*) D. E. Woessner, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 1; (*b*) D. Wallach, *Ibid.*, 47, 1967, p. 5258.

(6) (*a*) I. Solomon, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 559; (*b*) J. H. Noggle, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 3304; (*c*) R. Freeman, S. Wittekoek et R. R. Ernst, *Ibid.*, 52, 1970, p. 1529.

(7) B. Waegell, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 855.

(8) B. Waegell et C. W. Jefford, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 844.

Laboratoire de Chimie organique structurale
associé au C. N. R. S. n° 109,
Université de Provence,
Centre de Saint-Jérôme,
13397 *Marseille-Cedex* 04.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude de composés intermétalliques fer-gallium à l'état monocristallin.* Note (*) de M[lle] **Marie-Jeanne Philippe**, MM. **Bernard Malaman**, et **Bernard Roques**, présentée par M. Georges Chaudron.

La plupart des composés intermétalliques Fe-Ga ont été cristallisés par réaction de transport avec l'iode. Les structures et les compositions de deux d'entre eux ont été précisées. Le premier, stable au-dessous de 720°C, est isotype avec Fe_6Ge_5 : G. R. C $2/m$, $a = 10{,}058$ Å, $b = 7{,}946$ Å, $c = 7{,}747$ Å, $\beta = 109°20'$.

Le second, de formule Fe_3Ga_4, est aussi monoclinique : G. R. C $2/m$, $a = 10{,}090$ A, $b = 7{,}666$ Å, $c = 7{,}866$ Å, $\beta = 106°40'$.

La constitution du système fer-gallium est encore controversée, non seulement au voisinage du fer [(1) à (6)] mais aussi dans le domaine des alliages à plus de 30 at.% de gallium. Dans ce domaine, en effet, H. G. Meissner et K. Schubert (1) signalent deux phases qui ne figurent pas dans le diagramme plus récent de E. Wachtel et J. Mayer (2) : $Fe_{\sim 7}\,Ga_{\sim 6}$, qui serait stable au-dessous de 720°C, et Fe_2Ga stable entre 600 et 680°C.

Pour lever cette ambiguïté, il nous a paru utile de procéder à une étude sur monocristaux et nous avons choisi, comme méthode de préparation, le transport chimique par réaction de l'iode sur des alliages en poudre.

Les essais de transport ont été réalisés suivant un mode opératoire déjà décrit (7), dans des ampoules de quartz dont les extrémités constituent respectivement la zone d'évaporation (source) et la zone de dépôt (puits).

Après avoir déterminé le signe du gradient de température, nous avons traité méthodiquement les alliages biphasés qui étaient bien définis. Nous avons ensuite exploré certains domaines controversés du diagramme d'équilibre, en limitant la durée des traitements et en renforçant les prises d'essai; il fallait en effet éviter que les conditions de transport changent au cours d'une même expérience, à la suite d'une variation de composition de l'alliage à la source. D'autre part, nous avons essayé de définir les concentrations d'iode les plus favorables pour l'obtention de dépôts bien cristallisés.

Les résultats de ce travail, résumés sous forme de tableau, sont conformes aux propriétés des iodures. Dans tous les cas étudiés, le transport se produit vers une zone plus froide que la source et le dépôt est plus riche en gallium que l'alliage traité. C'est donc le transport du gallium qui prédomine mais celui du fer s'accélère en fonction de la température.

La plupart des galliures de fer ayant été cristallisés, nous avons pu confirmer l'existence de $\sim Fe_2Ga$, hexagonal $P6_3/mmc$, et déterminer la structure et la composition de chacune des deux phases $Fe_{\sim 7}Ga_{\sim 6}$ et Fe_8Ga_{11} signalées par H. G. Meissner et K. Schubert.

La phase $Fe_{\sim 7}Ga_{\sim 6}$ cristallise dans le système monoclinique :

$$a = 10{,}058 \pm 0{,}005 \text{ Å}, \quad b = 7{,}946 \pm 0{,}005 \text{ Å}, \quad c = 7{,}747 \pm 0{,}005 \text{ Å},$$

$$\beta = 109°20' \pm 10'; \quad \text{G. R. : C } 2/m.$$

Sa structure est du même type que celle du germaniure Fe_6Ge_5; sa formule exacte est donc Fe_6Ga_5.

TABLEAU

Essais de transport

Composition de l'alliage traité (at. % Ga)	Températures (°C) T_1 (source)	T_2 (puits)	Nombre de molécules d'iode par cm^3 ($\times 10^{-6}$)	Produits au puits
50	800	750	1,1	Néant
			5,5	Ga
			11	Ga
	700	650	6,25	Ga
			12,5	Ga
25	800	750	5,5	Fe_3Ga (*h*)
			11	Fe_3Ga (*h*)
	700	650	6,25	Fe_3Ga (*h*)
			12,5	Fe_3Ga (*h*)
40	750	700	6	$FeGa_3$
			12	$FeGa_3$
	700	650	6,25	$FeGa_3$
			12,5	$FeGa_3$
35	600	550	20	Ga
	700	650	6,25	$FeGa_3$
			12,5	$FeGa_3$
	750	700	6	Fe_8Ga_{11}
			12	Fe_8Ga_{11}
			18	Fe_8Ga_{11}
	850	780	10,5	α′
32	700	650	12,5	Fe_8Ga_{11}
			18,75	Fe_8Ga_{11}
	750	700	12	Fe_8Ga_{11}
			18	Fe_8Ga_{11}
	830	780	10,5	α′
			15,75	α′
30	700	650	12,5	Fe_6Ga_5
			18,75	Fe_6Ga_5
	750	700	12	α′
			18	α′
	830	780	10,5	α′
			15,75	α′
28	700	650	12,5	~ Fe_2Ga
			18,75	~ Fe_2Ga
	750	700	12	Fe_3Ga (*h*)
			18	Fe_3Ga (*h*)

La phase désignée précédemment par la formule Fe_8Ga_{11} est aussi monoclinique :

$$a = 10{,}091 \pm 0{,}005 \text{ Å}, \quad b = 7{,}666 \pm 0{,}005 \text{ Å}, \quad c = 7{,}866 \pm 0{,}005 \text{ Å},$$

$$\beta = 106°40' \pm 10', \quad \text{G. R. : } C\,2/m.$$

La détermination de sa structure a permis de lui attribuer la formule Fe_3Ga_4.

Les études cristallographiques ont été réalisées au laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de l'Université de Nancy I, sous la direction du Professeur J. Protas.

(*) Séance du 18 février 1974.

(1) H. Meissner et K. Schubert, *Z. Metallkde*, 56, 1965, p. 523.
(2) E. Wachtel et J. Maier, *Z. Metallkde*, 58, 1967, p. 761.
(3) C. Dasarathy et W. Hume-Rothery, *Proc. Roy. Soc.*, A, 286, 1965, p. 141.
(4) M. Fagot, J. J. Couderc et J. Bras, *Comptes rendus*, 273, série B, 1971, p. 8.
(5) N. Kawamiya, K. Adachi et Y. Nakamura, *J. Phys. Soc. Japan*, 33, 1972, p. 1318.
(6) H. L. Luo, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 119.
(7) R. Wandji, Y. Dusausoy, J. Protas et B. Roques, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1587.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S. n° 158,
Service de Chimie minérale B,
Case officielle n° 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et identification d'un nouveau composé binaire* Li_2Sb. Note (*) de MM. **René Gérardin** et **Jacques Aubry**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par réaction progressive entre l'antimoine métallique et le nitrure de lithium nous avons préparé une nouvelle phase Li_2Sb.

La structure est isotype de Fe_2P : Système hexagonal, groupe d'espace $P\,\bar{6}\,2\,m$, La maille de paramètres $a = 7{,}947$ Å, $c = 3{,}260$ Å, contient trois motifs Li_2Sb.

En 1937, Brauer et Zintl [1] identifient le composé Li_3Sb. Depuis, aucun autre composé binaire entre lithium et antimoine n'a été préparé.

Nous avons pu mettre en évidence un deuxième composé binaire de formule Li_2Sb en faisant réagir sous vide un mélange homogène d'antimoine en poudre et de nitrure de lithium. Le mélange des deux poudres est homogénéisé par broyage dans une atmosphère sèche et désoxygénée de boîte à gants. Ce mélange est comprimé, puis chauffé dans un vide dynamique en élevant la température de 100 à 430°C par paliers de 24 h. à 100, 200, 300 et 430°C. Le produit, après refroidissement, est broyé, récupéré et recuit à nouveau à l'état de poudre. Plusieurs cycles sont nécessaires pour porter la synthèse à l'équilibre. En partant d'un mélange de rapport $Sb/Li_3N = 3/2$ on aboutit à une phase pure dont le diagramme de rayons X ne comporte ni les raies de l'antimoine ni celles de Li_3Sb.

Ce composé Li_2Sb peut également être préparé par réaction directe du lithium sur l'antimoine dans un creuset métallique (molybdène) ou de graphite, enfermé sous vide statique dans une ampoule de silice. La réaction débute à 400°C, mais des attaques du creuset ou de l'ampoule ne permettent pas de préparer la phase pure.

IDENTIFICATION DE LA PHASE Li_2Sb. — C'est une phase binaire exempte d'azote. Il y a en effet identité des diagrammes de diffraction des rayons X de Li_2Sb préparé à partir du nitrure ou à partir du lithium. Au cours de la préparation à partir du nitrure, le départ d'azote suivi par mesure de la perte de masse nous indique une élimination totale. Le test analytique au réactif de Nessler réalisé sur le filtrat d'hydrolyse acide du produit est négatif.

Le dosage du lithium par spectrophotométrie de flamme, la détermination de la quantité d'antimoine correspondant par différence de masses confirment la formule Li_2Sb.

Le diagramme de poudre obtenu aux rayons X selon le montage Seeman-Bohlin donné ci-après nous permet de décrire Li_2Sb comme isotype de Fe_2P.

Système hexagonal, groupe d'espace $P\,\bar{6}\,2\,m$.

Paramètres : $a = 7{,}947$ Å; $c = 3{,}260$ Å; $c/a = 0{,}410$,

Z théorique = 3 motifs Li_2Sb.

La densité mesurée = 3,65 nous amène à Z expérimental = 2,89.

QUELQUES PROPRIÉTÉS DE Li_2Sb. — Ce produit de couleur grise est très sensible à l'air humide. Une solution aqueuse le détruit totalement avec précipitation d'antimoine métallique.

TABLEAU

Diagramme de poudre de Li_2Sb

h k l	d_{obs}	d_{calc}	$(I/I_0)_{obs}$
1 1 0	3,962	3,973	100
1 0 1	2,946	2,946	60
1 1 1	2,522	2,520	11
2 0 1	2,367	2,366	33
3 0 0	2,296	2,294	37
2 1 1	2,037	2,033	37
2 2 0	1,989	1,987	26
3 1 1	1,645	1,647	15
0 0 2	1,627	1,630	2
4 0 1	1,522	1,522	6
1 1 2	1,509	1,508	9
4 1 0	1,503	1,502	13
3 2 1	1,423	1,421	11
3 0 2	1,330	1,329	7

Encore stable à 1 000°C, il est décomposé à 1 200°C en ses éléments.

Des essais préliminaires, effectués à température ambiante sur poudre comprimée, indiquent une conductibilité électrique de type métallique.

Dans la maille hexagonale, l'antimoine doit occuper les positions 1 *b* et 2 *c* du groupe d'espace $P\bar{6}2m$; son rayon ne peut donc excéder 1,63 Å. Le rayon ionique de Sb^{3-} étant de 2,45 Å, l'antimoine n'est pas à l'état d'anion dans Li_2Sb.

(*) Séance du 25 février 1974.

(1) G. BAUER et E. ZINTL, *Z. Phys. Chem.*, 37, 1937, p. 323-352.

Laboratoire de Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S.,
Service de Chimie minérale A,
Université de Nancy I,
Case officielle 140,
54037 *Nancy-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude thermochimique de l'hydrogénosulfate de manganèse*. Note (*) de MM. **Gérard Palavit** et **Serge Noël**, présentée par M. Georges Champetier.

Les enthalpies libres de formation de l'hydrogénosulfate et du disulfate de manganèse ont été déterminées; elles ont permis de montrer que le mécanisme de la thermolyse de l'hydrogénosulfate de manganèse n'est pas analogue à celui observé pour la thermolyse des hydrogénosulfates alcalins.

Dans un précédent Mémoire [1] nous avons abordé l'étude thermique de l'hydrogénosulfate de manganèse; pour compléter ce travail, nous avons déterminé les principales grandeurs thermodynamiques de ce composé et celles du disulfate correspondant afin d'aborder l'explication du mécanisme de la thermolyse de $Mn(HSO_4)_2$.

1. Enthalpie standard de formation. — Nous disposons d'un « Thermokinegraph Technochim S. A. » qui permet notamment la détermination des enthalpies de dissolution aqueuse d'après [2]. La réaction de dissolution correspond quantitativement à l'équation suivante, pour un hydrogénosulfate de métal bivalent :

$$\text{(I)}\qquad Mn(HSO_4)_2 \xrightarrow{\Delta H_d} Mn^{2+}\,(aq.) + 2x\,HSO_4^-\,(aq.) + 2(1-x)\,H^+\,(aq.) + 2(1-x)\,SO_4^{--}\,(aq.)$$

car, en toute rigueur, il faut tenir compte de l'équilibre

$$\text{(II)}\qquad HSO_4^- \leftrightarrows SO_4^{--} + H^+, \qquad K_A = 10^{-1,9}.$$

Nous travaillons dans des conditions opératoires telles que nous pouvons admettre une dilution infinie et, d'ailleurs, nous pouvons déterminer le degré d'avancement de la réaction (II) en utilisant les équations d'Henderson. L'étalonnage de l'appareil est effectué par effet Joule (méthode de simulation); nous nous plaçons dans des conditions telles que l'énergie dissipée lors de la simulation soit voisine de celle produite par la dissolution du solide. Une vérification de cet étalonnage est effectuée par dissolution de quantités connues de nitrate de potassium, et nous sommes en bon accord avec les valeurs proposées par [3].

Nous obtenons pour l'enthalpie de dissolution de l'hydrogénosulfate de manganèse la valeur

$$\Delta H_d = -22\ \text{kcal.mole}^{-1} \pm 0{,}6.$$

Par application de la loi de Hess, et après consultation des tables de compilation [4], nous obtenons l'enthalpie standard de formation de $Mn(HSO_4)_2$:

$$\Delta H_f^0 = -458\ \text{kcal.mole}^{-1},$$

résultat très voisin de celui que l'on peut atteindre en utilisant la méthode d'estimation des enthalpies normales de formation des sels d'oxacides, proposée par Le Van [5], puisque, dans ce cas, nous aboutissons à la valeur $-463\ \text{kcal.mole}^{-1}$.

Pour le disulfate de manganèse nous pouvons parvenir à ΔH_f^0 en utilisant la mesure effectuée pour l'enthalpie de décomposition au moyen du DSC 1 B « Perkin-Elmer »; la réaction

$$\text{(A)} \qquad MnS_2O_7 \rightarrow MnSO_4 + SO_3$$

se produit à partir de 220°C ([6]) et son enthalpie ΔH_r à cette température est de 24,2 kcal.mole^{-1}.

Par application de la relation

$$\text{(III)} \qquad \Delta H^0_{f\,MnS_2O_7} = -\underset{493\,K}{\Delta H_r} + \underset{\text{solide}}{\Delta H^0_{f\,MnSO_4}} + \underset{\text{gaz}}{\Delta H^0_{f\,SO_3}} + \int_{298\,K}^{493\,K} C_p(MnSO_4)\,dT + \int_{298K}^{493\,K} C_p(SO_3)\,dT - \int_{298\,K}^{493\,K} C_p(MnS_2O_7)\,dT$$

(la valeur de la chaleur spécifique à pression constante du disulfate de manganèse est donnée plus loin), nous obtenons

$$\Delta H^0_{f\,MnS_2O_7} = -368{,}4\ k\text{cal.mole}^{-1}.$$

Une vérification, en utilisant la formule de Le Van ([5]), conduit à la valeur -375 kcal.mole^{-1}.

2. Entropies standard de formation. — La détermination des entropies standard de formation ΔS_f^0 nécessite la connaissance des entropies absolues S_f^0 correspondantes : en effet :

$$\Delta S_f^0 = S_f^0\ \text{composé} - \sum S_f^0\ \text{éléments};$$

Or, nous savons que l'entropie absolue d'une substance à la température T se calcule à l'aide de l'expression

$$\text{(IV)} \qquad S = \int_0^T \frac{C_p\,dt}{T}$$

si le composé ne comprend pas de transition de phase entre le zéro absolu et la température T.

Les capacités calorifiques molaires à pression constante sont déterminées sur l'appareil DSC 1 B « Perkin-Elmer » avec le « Kit » n° 219-0136 : la série des valeurs obtenues pour des températures de 180 à 400 K est traitée par une méthode des moindres carrés afin d'établir l'équation de variation du C_p à partir de 180 K en fonction de la température. La courbe est raccordée graphiquement à la valeur $C_p = 0$ pour $T = 0$.

Ainsi, pour l'hydrogénosulfate de manganèse :

$$C_p = 8{,}1 + 0{,}135\,T + 31.10^{-6}\,T^2$$

et pour le disulfate :

$$C_p = -4{,}92 + 0{,}195\,T - 9{,}23.10^{-5}\,T^2.$$

La mesure de l'aire située sous la courbe $C_p = f(\ln T)$ nous donne la valeur de l'entropie absolue de formation du composé. Donc, nous avons

$$S^0_{f\,Mn(HSO_4)_2} = 52{,}9\ \text{cal.mole}^{-1}.\text{degré}^{-1}$$

et

$$S^0_{f\,MnS_2O_7} = 38,4 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{degré}^{-1}.$$

Les entropies absolues de formation des éléments utilisés à 298 K étant les suivantes ([4]) (en calories mole^{-1} degré^{-1}) :

$$S^0_{f\,Mn} = 7,6,$$

$$S^0_{f\,S} = 7,62,$$

$$S^0_{f\,O_2\,gaz} = 49,$$

$$S^0_{f\,H_2\,gaz} = 31,21,$$

nous obtenons

$$\Delta S^0_{f\,Mn(HSO_4)_2\,solide} = -197,15 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{degré}^{-1},$$

$$\Delta S^0_{f\,MnS_2O_7\,solide} = -155,9 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{degré}^{-1}.$$

3. ENTHALPIES LIBRES DE FORMATION. — L'application de la formule classique

(V) $$\Delta G^0_f = \Delta H^0_f - T\,\Delta S^0_f$$

permet de déterminer l'enthalpie libre standard de formation.

Soit

$$\Delta G^0_{f\,Mn(HSO_4)_2} = -458-298(-0,197) = -399,3 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

et

$$\Delta G^0_{f\,MnS_2O_7} = -368,4-298(-0,156) = -321,9 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

4. ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION DE $Mn(HSO_4)_2$. — La décomposition de l'hydrogénosulfate de manganèse ne se déroule pas suivant le mécanisme classique observé pour les alcalins ([7]); en effet, les grandeurs thermodynamiques que nous avons calculées nous permettent de montrer qu'une étape transitoire :

(B) $$Mn(HSO_4)_2 \rightarrow MnS_2O_7 + H_2O$$

n'est pas thermodynamiquement possible : si nous calculons la variation d'enthalpie libre de la réaction (B) à 493 K, nous obtenons la valeur $\Delta G = +17,94 \text{ kcal.mole}^{-1}$. Le mécanisme de la thermolyse de l'hydrogénosulfate de manganèse sera développé dans un prochain Mémoire.

(*) Séance du 18 février 1974.

([1]) G. PALAVIT et S. NOËL, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 92, 1973, p. 977.
([2]) P. BAUMGARTNER et P. DUHAUT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1187.
([3]) M. A. BERNARD, F. BUSNOT et J. F. LE QUERLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4523.
([4]) D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, F. B. PARKER, I. HALOW, S. M. BAILEY et R. SHUMAN, *Selected values of chemical thermodynamic properties*, Natl. Bur. Std. U. S. Cir. 500, 1968.
([5]) M. LE VAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 579.
([6]) G. PALAVIT et S. NOËL, *Rev. Chim. min.*, 8, 1971, p. 1.
([7]) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale.*

Laboratoire de Chimie minérale I,
Université de Lille I,
C 8, B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse de nitrates doubles lanthanides-magnésiens : $Ln_2M_3^{II}(NO_3)_{12}$, 24 H_2O par mélanges des deux nitrates simples hydratés à l'état solide.*
Note (*) de M. **Guy Odent** et M[lle] **Jacqueline Estival**, présentée par M. Georges Champetier.

Les nitrates $Ln_2M_3^{II}(NO_3)_{12}$, 24 H_2O sont obtenus par simple mélange de nitrates simples hydratés correspondants. Cette réaction n'a lieu que du lanthane à l'europium inclus.

Nous avons obtenu très facilement les nitrates doubles magnésiens des lanthanides par simple mélange, aux environs de 20°C, des nitrates simples broyés en poudre. Nous avons étudié les mélanges pour les lanthanides compris entre lanthane et gadolinium inclus, avec M^{II} = Mg, Co ou Zn. Les phases en présence ont été identifiées par diffraction des rayons X avec un diffractomètre « Philips » en utilisant la raie K_α du cuivre.

Voici les conclusions auxquelles nous sommes arrivés.

En présence de l'humidité atmosphérique, si nous effectuons le mélange 2 Ln $(NO_3)_3$, 6 H_2O+3 $M^{II}(NO_3)_2$, 6 H_2O soit en broyant au mortier d'agate, soit en remuant les poudres préalablement broyées avec une spatule en acier inoxydable, soit en les secouant dans un tube de verre, du lanthane au samarium inclus, nous observons le phénomène suivant : le mélange devient hygroscopique, pourtant les nitrates simples soumis individuellement à un traitement identique — sauf pour le nitrate de zinc — ne sont pas, ou fort peu, hygroscopiques. L'analyse radiocristallographique révèle une seule phase nitrate double : $Ln_2M_3(NO_3)_{12}$, 24 H_2O. Dans le cas de l'europium un phénomène semblable, bien que moins accentué, et beaucoup plus lent se produit, l'analyse radiocristallographique montre l'apparition du nitrate double dans le mélange après un contact de 1 h, la transformation n'étant totale qu'après 48 h. Dans le cas du gadolinium, et de celui de l'europium avec le cobalt, la formation du nitrate double n'a pas été décelée.

La formation du nitrate double est d'autant plus rapide que les nitrates simples sont plus hygroscopiques. Pour un lanthanide donné, la réaction est plus rapide avec le nitrate de zinc qu'avec le nitrate de cobalt, ce dernier réagit plus vite que le nitrate de magnésium. Pour le magnésium, le cérium donne la réaction la plus rapide, le samarium donne la plus lente.

Le nitrate double obtenu en présence d'humidité reste inaccessible si l'on opère en boîte à gants sèche, même après 6 h de contact pour ceux qui sont formés le plus vite à l'air humide.

Un mélange (environ 300 mg) des hexahydrates des nitrates de lanthane et de magnésium effectué en boîte à gants desséchée, placé à 22°C dans un appareil d'analyse thermique différentielle sous courant d'argon sec ne fournit aucun accident thermique. En remplaçant l'argon sec par de l'argon saturé de vapeur d'eau, un instant après ($t < 1$ mn), un effet exothermique net se manifeste, à la fin de l'expérience la température est de 24°C.

L'action des nitrates hydratés de lanthanides, du lanthane à l'europium inclus, sur les hydrates des nitrates de métaux II nécessite donc la présence de vapeur d'eau, tandis que le broyage manuel ne joue aucun rôle.

Nous pensons que la réaction s'effectue en phase liquide à l'interface solide-vapeur d'eau. La formation de l'hydrate à 24 H_2O libère six molécules d'eau à partir des hexahydrates,

cette eau entretient et propage la réaction. Cela explique que la présence d'un nitrate hygroscopique (Zn) favorise la réaction.

Cela est à rapprocher de ce que nous avons observé en préparant les nitrates doubles par évaporation et cristallisation de solutions contenant dans le rapport 2/3 les mélanges de nitrates de lanthanides et d'éléments II. Nous nous sommes aperçu que cette méthode donne seulement les nitrates doubles du lanthane à l'europium. A partir du gadolinium, que nous opérions en solution neutre ou très acide (pH < 1), la cristallisation donne un mélange des hydrates de nitrates simples (1), par exemple : Gd $(NO_3)_3$, 6 H_2O et Co $(NO_3)_3$, 6 H_2O. L'yttrium n'a pas donné, non plus, de nitrate double, mais un mélange de Y $(NO_3)_3$, 5 H_2O et Co $(NO_3)_2$, 6 H_2O. Des essais d'obtention du nitrate double en milieu acide ont été faits soit en acidifiant les solutions initiales de nitrates simples, soit en acidifiant la solution mixte des deux nitrates, les résultats ont été identiques. Le mélange des cristaux, visible à l'œil nu par différenciation des faciès, est confirmé par analyse radiocristallographique. Avec l'europium, si nous obtenons facilement en milieu neutre le composé du magnésium; il n'en est plus de même pour le cobalt, dans ce cas il est nécessaire d'opérer en milieu acide.

Une conséquence de la formation du nitrate double par mélange à l'air humide des nitrates simples est l'impossibilité de distinguer le comportement des mélanges de nitrates simples et du composé correspondant. Par exemple, le mélange de deux nitrates et le nitrate double correspondant donnent les mêmes pics d'analyse thermique différentielle. Nous l'avons vérifié dans le cas du néodyme et du cobalt.

(*) Séance du 18 mars 1974.

(1) Cela est en contradiction avec les résultats très anciens de Jantsh (2) pour gadolinium et magnésium.

(2) Jantsch, *Z. anorg. Chem.*, 76, 1912, p. 303.

Université Paris VI,
Laboratoire de Chimie minérale,
2, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation de carbanions en α d'amides* N, N-*disubstitués et leur alcoylation.* Note (*) de M[lle] **Thérèse Cuvigny**, MM. **Pierre Hullot**, **Marc Larchevêque** et **Henri Normant**, Membre de l'Académie.

Divers amides N, N-disubstitués ont été métallés par les amidures activés $LiNR_2$/HMPT à des températures variant entre −70 et +15°C, puis alcoylés avec de très bons rendements. Ceci ouvre la voie à la préparation de diverses fonctions encombrées : aldéhydes, cétones et alcools.

Nous avons signalé précédemment que les amides N, N-disubstitués étaient métallés aisément en α du groupe fonctionnel, à basse température, par les alcoylamidures de lithium activés préparés *in situ* en milieu HMPT ([1]).

Jusqu'alors, peu de travaux avaient été entrepris sur la métallation des amides ne possédant pas de groupe en α capable de stabiliser le carbanion formé (Ar, $-C{\equiv}N$, $-COC_6H_5$). Si l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide métalle sans difficulté des amides RCH_2CONMe_2 (R = H ou Me) ([2]), ce même amidure dans le benzène ou le toluène à reflux ne donne de résultats satisfaisants que si R = H ([3]).

Il est intéressant de remarquer que l'amidure de lithium ne réagit pas ([3]) et que le butyllithium est un agent médiocre ([4]). Le dérivé lithié du trithiane, plus difficilement accessible, est employé pour la métallation des N, N-diméthylacétamide et propionamide ([4]). Des amides homologues ou des hydroxyamides sont ainsi préparés mais les rendements sont parfois très faibles.

Dans ces conditions, nous avons voulu faire une étude plus complète de l'α métallation des amides N, N-disubstitués par les alcoylamidures de lithium activés. Nous traiterons ici de la métallation et de l'alcoylation de tels amides. Une prochaine publication sera consacrée à la synthèse d'hydroxyamides.

Métallation et alcoylation des amides N, N-*disubstitués :*

$$RCH_2CON\langle \xrightarrow[\text{HMPT, PhH}]{Et_2NH,\ Li} R\overset{\ominus}{C}HCON\langle \xrightarrow{R'X} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\rangle CHCON\langle$$

La métallation du N, N-diméthylacétamide est rapide et s'effectue à basse température : 15 à 30 mn à −60°C. Les amides homologues ou cyclique (N-méthylpyrrolidone) demandent une température un peu plus élevée et un temps plus long : −20 à +15°C et 1 à 2 h.

En milieu HMPT l'alcoylation est aisée, même avec des dérivés halogénés peu réactifs. Le tableau I résume quelques essais réalisés avec le N, N-diméthylacétamide. Si le rendement est moyen avec le bromure de propargyle les autres halogénures se condensent bien et mènent aux amides homologues saturés, éthyléniques ou chlorés.

Divers essais de métallation du N, N-diméthylformamide, $HCONMe_2$, nous ont montré que les amidures activés de lithium peu encombrés (Et_2NLi et ⟨cyclo⟩NLi) provoquent une transamination; par contre, un amidure plus encombré $(iso\ Pr)_2NLi$

conduit bien au carbanion instable $\ominus C(=O)NMe_2$ dont la formation a été signalée dans une publication récente (5).

TABLEAU I

Amides linéaires : RCH_2CONMe_2

Amide	Métallation [t (°C), durée (h)]	RX	Amide alcoylé	Rdt %
CH_3CONMe_2	−60° ↗ −50° 1/2 h	$C_6H_{13}Br$	$C_7H_{15}CONMe_2$	82
	−70°, 1/4 h	$CH_2{=}CHCH_2Br$	$CH_2{=}CHCH_2CH_2CONMe_2$	75
	−70° ↗ −50° 1/2 h	$HC{\equiv}CCH_2Br$	$HC{\equiv}CCH_2CH_2CONMe_2$	42
	−60° ↗ −50° 1/2 h	$Cl(CH_2)_3Br$	$Cl(CH_2)_4CONMe_2$	85
	−65°, 1/2 h	$ClCH_2CH(CH_3)CH_2Br$	$ClCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CONMe_2$	68

Les amides homologues du N, N-diméthylacétamide, même ramifiés, sont alcoylés dans d'excellentes conditions. Le tableau II rassemble quelques exemples d'amides linéaires ou ramifiés en β du groupe fonctionnel et diversement substitués à l'azote. On observe que les groupes R′ portés par l'azote n'affectent pas le cours de la réaction.

TABLEAU II

Amides ramifiés : $(R^1)(R^2)CH{-}CONR'_2$

Amide	Métallation [t (°C), durée (h)]	RX	Amide alcoylé	Rdt %
		Essai n° 1		
$C_3H_7CON(C_6H_5)(CH_3)$....	−20° ↗ +10° 1 h 30	$C_6H_{13}Br$	$C_2H_5CH(C_6H_{13})CON(C_6H_5)(CH_3)$	87
		Essais nos 2, 3 et 4		
$Me_2CHCH_2CONMe_2$.......	−20° ↗ +10° 1 h 30	CH_3Br	$Me_2CHCH(CH_3)CONMe_2$	70
	−20° ↗ +15° 2 h	$CH_2{=}CHCH_2Br$	$Me_2CHCH(CH_2CH{=}CH_2)CONMe_2$	92
	−20° ↗ +15° 2 h	$Cl(CH_2)_4Br$	$Me_2CHCH((CH_2)_4Cl)CONMe_2$	71 (*)
		Essais nos 5 et 6		
$Me_2CHCH_2CONEt_2$........	−20° ↗ +15° 2 h	C_4H_9Br	$Me_2CHCH(C_4H_9)CONEt_2$	86
	−20° ↗ +15° 2 h	$CH_2{=}C(Br)CH_2Br$	$Me_2CHCH(CH_2CBr{=}CH_2)CONEt_2$	69 (*)

(*) Addition inverse.

L'isobutyramide N, N-dialcoylé a été plus particulièrement étudié car la ramification, portée par le carbone, siège de la réaction, pouvait entraver celle-ci. Mais, grâce aux amidures activés le carbanion se forme sans difficulté et les rendements en amides attendus sont très satisfaisants (tableau III). La présence du HMPT permet même de condenser le chlorure de butyle avec un rendement de 62 % (essai n° 3) résultat remarquable comparé aux essais effectués avec le dérivé lithié du trithiane ([4]). (Rendement inférieur à 5 % à partir de CH_3CONMe_2 et C_4H_9Cl.)

TABLEAU III

Amides ramifiés : $Me-C(Me)(R)CONR'_2$

Essai	$Me_2CHCONR'_2$ R′	Métallation [t (°C), durée (h)]	RX	Amide alcoylé	Rdt %
1.	CH_3	−20° ↗ +15° 1 h 30	CH_3Br	t-$BuCONMe_2$	81
2.	»	»	C_4H_9Br	$Me_2C(C_4H_9)CONMe_2$	86
3.	»	»	C_4H_9Cl	»	62
4.	»	»	$CH_3CH_2CHBrCH_3$	$Me_2C(CH(Me)(Et))CONMe_2$	58
5.	»	»	$CH_2{=}CHCH_2Br$	$Me_2C(CH_2CH{=}CH_2)CONMe_2$	80
6.	»	»	$HC{\equiv}CCH_2Br$	$Me_2C(CH_2C{\equiv}CH)CONMe_2$	68
7.	»	»	$Cl(CH_2)_3Br$	$Me_2C((CH_2)_3Cl)CONME_2$	60 (*)
8.	»	»	$BrCH_2C(Br){=}CH_2$	$Me_2C(CH_2CBr{=}CH_2)CONMe_2$	44 (*)
9.	C_2H_5	»	C_4H_9Br	$Me_2C(C_4H_9)CONEt_2$	84

(*) Addition inverse.

Le tableau IV reprend les essais tentés avec la N-méthylpyrrolidone. La bis métallation suivie d'alcoylation conduit au dérivé bis méthylé (essai n° 3). [Le rendement est de 45 % avec $NaNH_2/NH_3$ liq et ICH_3 ([2]).]

Application des amides N, N-*disubstitués.* — Il est bien connu que les amides, réduits par l'hydrure de lithium aluminium ([6]) ou les di et triéthoxy aluminohydrures de lithium ([7]), fournissent les aldéhydes, alcools et amines.

TABLEAU IV

Métallation et alcoylation de la N-méthylpyrrolidone.

Essai n°	Conc. amidure / Conc. amide	Métallation [t (°C), durée (h)]	RX	Amide alcoylé	Rdt %
1.	1	−20° ↗ +15° 1 h 30	CH_3Br	N-méthylpyrrolidone, 3-CH_3 (C=O, NCH_3)	73
2.	1	»	$C_6H_5CH_2Cl$	N-méthylpyrrolidone, 3-$CH_2C_6H_5$ (C=O, NCH_3)	82
3.	2,3	−20° ↗ +15° 3 h	CH_3Br	N-méthylpyrrolidone, 3,3-di-CH_3 (C=O, NCH_3)	82

Les lithiens et les magnésiens mènent aux cétones. Nous avons ainsi traité le N, N-diméthylisobutyramide par le butyllithium et le chlorure de butylmagnésium et isolé la méthyl-2 heptanone-3 avec des rendements respectifs de 87 et 82 %.

Notre méthode d'α-alcoylation des amides permet ainsi la synthèse rapide d'aldéhydes, cétones, alcools ou amines diversement substitués à partir des acides commerciaux.

(*) Séance du 11 mars 1974.

(¹) TH. CUVIGNY et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1380; *Organometal. Chem. Syn.*, 1, 1971, p. 237.

(²) P. G. GASSMAN et B. L. FOX, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 982.

(³) H. L. NEEDLES et R. E. WHITFIELD, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 989.

(⁴) D. N. CROUSE et D. SEEBACH, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 3113.

(⁵) B. BANHIDAI et U. SCHÖLLKOPF, *Angew. Chem. Intern. Edit.*, 12, 1973, p. 836.

(⁶) F. WEYGAND, G. EBERHARDT, H. LINDEN, F. SCHÄFER et I. EIGEN, *Angew. Chem.*, 65, 1953, p. 525.

(⁷) H. C. BROWN et A. TSUKAMOTO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 502 et 86, 1964, p. 1089.

Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Université de Paris VI,
4, *place Jussieu,*
Tour 44-45,
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure des arylidène-camphres.* Note (*)

de MM. **Nagui El Batouti** et **Jean Sotiropoulos**, présentée par M. Georges Champetier.

La configuration et la conformation de 18 arylidène-camphres ont été étudiées au moyen des spectres d'absorption dans l'ultraviolet et de résonance magnétique nucléaire. Des particularités structurales ont pu être précisées.

Dans le cadre de nos investigations sur des cétones α, β-éthyléniques dérivées du (+)-camphre nous avions communiqué quelques résultats relatifs à la configuration et la conformation de quatre arylidène-camphres [(1), (2)]. L'étude a été étendue à 18 autres produits de même structure (*fig.* 1).

Y ou où X = *o*-Br (I), *p*-Br (II), *m*-Cl (III), dichloro-3.4 (IV), dichloro-2.6 (V), *o*-F (VI), *p*-F (VII), *o*-NO_2 (VIII), *p*-NO_2 (IX), *o*-OCH_3 (X), *p*-OCH_3 (XI).

(XII) (XIII) (XIV) (XV) (XVI) (XVII) (XVIII)

Fig. 1

Nous avons préparé tous ces produits, dont certains étaient déjà cités dans la littérature, par action directe des aldéhydes Y–CHO sur le camphre sodé ($NaNH_2$).

Le tableau I résume les principales constantes de ces composés.

Par une étude détaillée de leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet et, pour certains, de leurs moments dipolaires nous sommes arrivés à la conclusion, comme en (1) et (2), que tous ces arylidène-camphres ont la configuration E (3).

De plus, la confrontation des spectres d'absorption dans l'ultraviolet des dérivés *p*-substitués avec ceux des dérivés *o*-substitués met en évidence pour la plupart de ces derniers [(I), (V), (VIII), (X), (XIII)] un phénomène d'inhibition de la résonance. Nous l'attribuons à une rotation importante du noyau aromatique sous l'effet d'une compression stérique entre l'hydrogène éthylénique et le substituant en ortho (*fig.* 2) lorsque les rayons de Van der Waals dépassent une certaine limite. Le même phénomène a lieu avec (XVI) qui peut être considéré comme un dérivé *o*-substitué.

TABLEAU I

	F ou É (°C)	$[\alpha]_D$ (°)	Solvant et concentration	ν (C=O)	ν (C=C)	π — π* (A) ε_{max}	π — π* (A) λ_{max} (nm)
(I)......	105,5	+266	A : M/50	1 730	1 645	15 600	289
(II).....	133,5	+322 (+315)	A : M/50 (A) ([5])	1 727	1 650	30 000	298
(III)....	43,5	+303,5	D : M/50	1 730	1 645	18 875	287,5
(IV)....	108	+323,5	D : M/50	1 730	1 645	27 500	293
(V).....	124/2 mm	+ 87,5	D : M/50	1 739	1 669	8 900	257,5
(VI)....	88	+379,5	D : M/100	1 730	1 645	21 000	291
(VII)....	97	+387,5	D : M/100	1 724	1 639	20 500	291,5
(VIII)...	116	+ 70 (+50)	D : M/50 (n. i.) ([5])	1 730	1 656	15 750	256
(IX)....	155,5	+438 (+437)	D : M/100 (n. i.) ([5])	1 727	1 645	21 250	314
(X).....	96	+407 (+431,5)	D : M/50 (T) ([5])	1 727	1 642	{ 16 000 { 11 000	285 324
(XI)....	125	+556 (467)	D : M/50 (T) ([5])	1 724	1 639	26 500	313
(XII)....	128	+364,5	D : M/100	1 727	1 653	19 000	280
(XIII)...	48	+208	D : M/100	1 724	1 650	11 000	299
(XIV)...	64	+358 (+339)	D : M/50 (T) ([5])	1 724	1 639	24 000	324
(XV)....	159,5	+441,5	D : M/50	1 730	1 645	{ 11 250 { 16 500	296 327
(XVI)...	98	+354 (+353,6)	D : M/50 (B) ([5])	1 727	1 642	12 200	327
(XVII)..	164,5	+415	D : M/50	1 727	1 642	23 500	317
(XVIII).	148	+ 96	D : M/50	1 724	1 656	Masquée	

A : alcool à 95°; D : dioxanne; B : benzène; T : toluène; n. i. : non indiqué.
Les valeurs entre parenthèses sont celles citées dans la littérature.

Cette inhibition se manifeste par un effet hypochrome et souvent hypsochrome sur la bande d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ (T.E) du système conjugué.

Pour XVIII l'information qu'aurait pu nous donner la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ manque puisque cette transition est masquée par celle extrêmement intense du noyau anthracénique ($^1B_b \leftarrow {}^1A$, $\lambda_{max} = 255{,}5$ nm, $\varepsilon_{max} = 125\,000$).

Toutefois, l'encombrement du cycle anthracénique laisse supposer que ce dérivé se comporte comme tous les autres composés *o*-substitués; la rotation du cycle doit être ici aussi très importante.

Notons enfin que même dans les dérivés *p*-substitués, le système conjugué ne peut pas être complètement plan à cause de l'empêchement stérique existant toujours entre les deux atomes d'hydrogène fixés l'un sur le C_4 du camphre et l'autre sur un des sommets ortho du cycle aromatique (*fig.* 2).

La résonance magnétique nucléaire corrobore toutes nos conclusions. Ainsi la position du proton éthylénique vers $\delta = 7\text{-}7{,}4.10^{-6}$, très déblindé, est en accord avec la configuration E ([4]).

Mais le fait le plus remarquable est la variation de la position du proton fixé sur le C_4 de la molécule du camphre lorsqu'on passe d'un produit à l'autre. Ce proton apparaît, dans les dérivés α, β-éthyléniques du camphre vers 3.10^{-6} sous forme d'un doublet déblindé par le cône d'anisotropie de la double liaison et, ici, du noyau aromatique si ce dernier est proche du plan du système conjugué (dans le camphre il reste noyé dans le massif complexe des protons fixés sur $C_5-C_6(-CH_2-CH_2-)$ vers $1{,}5\text{-}2.10^{-6}$).

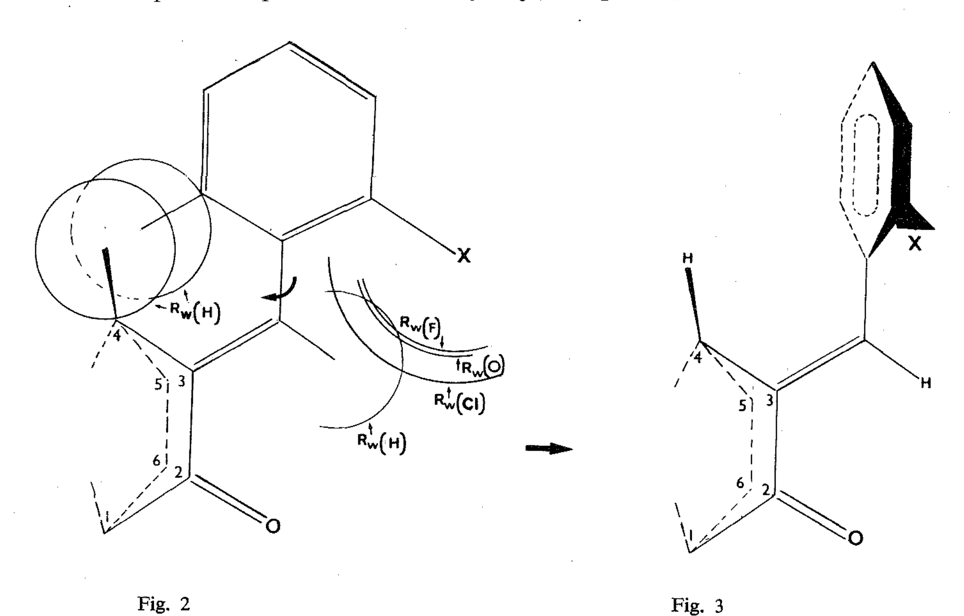


Fig. 2

Fig. 3

Par contre dans le cas des dérivés *o*-substitués ou des arylidène-camphres encombrés, une rotation importante du cycle place le proton du C_4 dans le cône de blindage du noyau aromatique (*fig.* 3) et le signal est déplacé vers les champs forts.

Les positions des protons $=C-H$ et C_4-H (dans le $CDCl_3$) pour quelques arylidène-camphres sont donnés en parties par million dans le tableau II à titre d'exemple. La comparaison des positions des protons C_4-H dans les couples (II)-(I), (IV)-(V), (IX)-(VIII), (XI)-(X) est à ce titre significative.

TABLEAU II

	(I)	(II)	(IV)	(V)	(VIII)	(IX)	(X)	(XI)	(XII)	(XIII)	(XIV)
$=C-H$	7,25	7	7	7	7,15	7,18	7,4	7	7	7	6,83
C_4-H	2,8	3	3	2,4	2,7	3	2,95	3,02	3	3,8	3,32

Le glissement vers les champs forts est d'autant plus important que la rotation du noyau aromatique, autour de la liaison qui l'unit au carbone exocyclique, est plus importante.

Ainsi, le dichloro-2.6 benzylidène camphre (V) montre le glissement le plus prononcé en accord avec la très faible absorptivité qu'il manifeste dans l'ultraviolet.

Enfin on remarque un phénomène inverse avec (XIII) et (XIV). Le proton fixé sur le C_4, dans (XIII) par exemple, est plus déblindé que dans (XII) alors que l'absorptivité de (XIII) indique que le cycle pyridyle est très éloigné du plan du système conjugué.

Nous pensons que, pour ce cas comme d'ailleurs pour (XIV), il faudrait faire intervenir les influences des cônes d'anisotropie des paires libres de l'azote et de l'oxygène.

Ce problème est actuellement à l'étude.

(*) Séance du 25 février 1974.

(1) J. Sotiropoulos et P. Bedos, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1392.

(2) J. Sotiropoulos, P. Bedos, D. Mermillod-Blardet et P. Mauret, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 5.

(3) N. El Babouti, *Thèse de Spécialité*, Toulouse, n° 1111, 1971.

(4) J. Kossanyi, B. Furth et J. P. Morizur, *Tetrahedron*, 26, 1970, p. 397.

(5) Cornubert, *Le camphre et ses dérivés*, Masson, Paris, 1933, p. 153-154.

Laboratoire de Chimie organique appliquée,
Université Paul-Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31400 *Toulouse.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des réactifs de Grignard sur les ènediamines formylées. Voie d'accès aux α-aminoaldéhydes α, β-éthyléniques.* Note (*) de Mme **Lucette Duhamel**, MM. **Gérard Plé** et **Pierre Commare**, présentée par M. Henri Normant.

Les magnésiens R'MgX s'additionnent en 1.4 sur les ènediamines formylées

$$R_2N-CH=C(NR_2)-CHO,$$

et conduisent aux aldéhydes α-aminés α, β-éthyléniques $R'-CH=C(NR_2)-CHO$ (mélange de deux isomères géométriques séparables par chromatographie gazeuse). L'action sur le dipipéridino-1.2 éthylène, du réactif de Vilsmeier, préparé à partir du chlorure d'oxalyle et de DMF, conduit à un mélange d'ènediamines formylées : diméthylamino-3 pipéridino-2 propénal et dipipéridino-2.3 propénal.

Nous avons rapporté récemment que l'action des réactifs de Grignard sur les ènediamines acylées [(1) à (4)] conduisait exclusivement à une addition -1.4 (4).

$$R_2N-CH=C(NR_2)-COR'' \xrightarrow[2)\ NH_4Cl\ aq]{1)\ R'MgX} R'-CH=C(NR_2)-COR''$$

Nous avons envisagé la possibilité d'une compétition entre cette addition -1.4 et une addition -1.2, lorsqu'on passe des ènediamines acylées aux énediamines formylées.

Nous avons étudié l'action d'une série d'organomagnésiens, d'encombrement croissant, sur les ènediamines formylées **1** *a* et **1** *b*. Les résultats sont identiques même pour R' = *t* Bu, on observe uniquement une addition -1.4 (tableau I).

$$R_2N-CH=C(NC_5H_{10})-CHO\ (\mathbf{1}) \xrightarrow[2)\ NH_4Cl\ aq]{1)\ R'MgX} R'-CH=C(NC_5H_{10})-CHO\ (\mathbf{2})$$

1a : $R_2N = Me_2N$; 1b : R_2N = pipéridino (N)

Cette réaction constitue une voie d'accès préparative aux α-aminoaldéhydes α, β-éthyléniques **2** (tableau I). Les aldéhydes **2** sont constitués par le mélange des isomères géométriques Z et E, dont l'un est nettement prédominant (76 à 92 %), séparés par chromatographie gazeuse préparative. Leur réduction par le borohydrure de sodium dans l'acide acétique conduit à des aminoalcools, identifiés à ceux obtenus à partir des α-aminoesters.

$$CH_3-CH=C(NC_5H_{10})-CHO \xrightarrow[AcOH]{NaBH_4/THF} CH_3-CH_2-CH(NC_5H_{10})-CH_2OH \longleftarrow CH_3-CH_2-CH(NC_5H_{10})-CO_2Et$$

TABLEAU I

α-AMINOALDEHYDES α, β-ETHYLENIQUES 2 : R'—CH═C(—N piperidino)—CHO

R'	Eb°C/ mmHg	I R cm^{-1} *	% Isomères **	RMN * ═C—H	RMN * —C(═O)—H	RMN * N(pipéridine)		Rdt % ***
CH_3	55/0,6	1690, 1610	87	6,1 (q); J= 8	9,35(s)	3,0 (m)	1,6 (m)	72 (a)
			13	5,75(q); J=10	10,0 (s)	2,75(m)		58 (b)
C_2H_5	65/0,6	1690, 1620	82	5,95(t); J= 8	9,35(s)	3,0 (m)	1,6 (m)	61 (a)
			18	5,65(t); J=10	10,0 (s)	2,75(m)		
nC_3H_7	64/0,45	1690, 1620	88	6,0 (t); J= 8	9,35(s)	3,0 (m)	1,6(m)	62 (b)
			12	5,6 (t); J=10	9,9 (s)	2,75(m)		
iC_3H_7	60/0,7	1690, 1620	88	5,85(d); J= 9	9,3 (s)	3,0 (m)	1,6(m)	64 (a)
			12	5,4 (d); J=11	9,9 (s)			
nC_4H_9	70/0,7	1690, 1610	76	5,95(t); J= 8	9,35(s)	3,0 (m)	1,6(m)	80 (b)
			24	5,65(t); J=10	9,95(s)			
tC_4H_9	65/0,7	1690, 1630	92	6,35(s)	9,4 (s)	3,0 (m)	1,65(m)	43 (a)
			8	5,95(s)	9,7 (s)			

(*) IR : Infracord 237 « Perkin-Elmer » (film); RMN : R 12 « Perkin-Elmer », $CDCl_3$, TMS 10^{-6}, J : c/s.

(**) Pourcentages déterminés également par chromatographie gazeuse.

(***) Par rapport à (*a*) : **1** *b*; (*b*) : **1** *a* (30 %) + **1** *b* (70 %).

Nous avons préparé les ènediamines formylées de départ **1** à partir des diamino-1.2 éthylènes, par formylation de Vilsmeier, selon ([5]). L'action du diméthylformamide et du chlorure d'oxalyle sur le dipipéridino-1.2 éthylène conduit à l'ènediamine formylée **1** *a*, conformément aux résultats décrits ([5]), mais nous avons constaté qu'elle était toujours accompagnée du terme dipipéridiné **1** *b*, en quantité prépondérante.

$$\text{(C}_5\text{H}_{10}\text{)N—CH═CH—N(C}_5\text{H}_{10}\text{)} \xrightarrow[\text{Rdt global 50 \%}]{\text{Cl(H)C}\overset{\oplus}{\cdots}\text{NMe}_2,\ \text{Cl}^{\ominus}} \text{1a (30 \%)} + \text{1b (70 \%)}$$

On peut envisager la formation de **1** *b* par une réaction de transamination :

$$2\ Me_2N{-}CH{=}C(NC_5H_{10}){-}CHO\ (\mathbf{1a}) \rightleftharpoons Me_2N{-}CH{=}C(NMe_2){-}CHO\ (\mathbf{1c}) + C_5H_{10}N{-}CH{=}C(NC_5H_{10}){-}CHO\ (\mathbf{1b})$$

mais le bis (diméthylamino)-2.3 propénal **1** *c* étant absent dans le produit de la réaction [absence en RMN du signal à $2{,}65.10^{-6}$ ([6])], il s'agit plus vraisemblablement d'une compétition entre les deux sites électrophiles du cation mésomère iminium intermédiaire, lors de la fixation de l'eau.

$$C_5H_{10}N{-}CH{=}CH{-}NC_5H_{10} + Cl{-}\overset{\oplus}{CH}{\cdots}NMe_2,\ Cl^{\ominus} \xrightarrow{-\ HCl} \left[C_5H_{10}\overset{\oplus}{N}{\cdots}CH{-}C(NC_5H_{10}){=}CH{-}NMe_2 \leftrightarrow C_5H_{10}N{-}CH{=}C(NC_5H_{10}){-}\overset{\oplus}{CH}{\cdots}NMe_2 \right] Cl^{\ominus} \xrightarrow{H_2O} \mathbf{1a} + \mathbf{1b}$$

Le dipipéridino-2.3 propénal **1** *b* a été obtenu de façon univoque, en faisant réagir sur le dipipéridino-1.2 éthylène [([7]), ([1])] le réactif obtenu par action du chlorure d'oxalyle sur la formylpipéridine. Le dimorpholino-2.3 propénal **1** *d* a été également préparé par ce procédé, à partir du dimorpholino-1.2 éthylène [([7]), ([1])] (tableau II).

TABLEAU II

ENEDIAMINES FORMYLEES 1 : $R_2N{-}CH{=}C(NR_2){-}CHO$ (b: R_2N en 3 ; a: NR_2 en 2)

N°	R_2N	Eb°C/mmHg	F°C	IR cm^{-1}	RMN * =C–H	RMN * –C(=O)–H	RMN * NR_2 (a)	RMN * NR_2 (b)	Rdt %
1b	pipéridino	150/0,7	86	1600 2700	6,4 (s)	8,9 (s)	3,05 (m) 1,5 (m)	3,8 (m) 1,65(m)	30
1d	morpholino		136	1600 2700	6,4 (s)	8,9 (s)	3,1 (m) 3,7 (m)	3,7 (m)	10

(*) *Voir* tableau I. IR de **1** *d* en suspension dans le nujol.

Pour la préparation des aldéhydes **2**, nous avons utilisé indifféremment soit le composé **1** *b* pur, soit le mélange **1** *a*+**1** *b* : les résultats, en ce qui concerne les rendements, la pureté des produits isolés, les pourcentages en isomères Z et E sont comparables (tableau I).

En résumé, les magnésiens s'additionnent en -1.4 sur les ènediamines-acylées et -formylées $R_2N-\overset{|}{C}=C(NR_2)-\overset{|}{C}=O$, comme sur les énaminocétones et -aldéhydes simples $R_2N-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=0$ ([8]).

(*) Séance du 4 mars 1974.

(1) G. Plé, *Thèse ès Sciences physiques*, Rouen, 1972.
(2) L. Duhamel, P. Duhamel et G. Plé, *Tetr. Lett.*, 1974, p. 43.
(3) L. Duhamel, P. Duhamel et G. Plé, *Tetr. Lett.*, 1974, p. 47.
(4) P. Duhamel, L. Duhamel et V. Truxillo, *Tetr. Lett.*, 1974, p. 51.
(5) C. Reichardt et K. Schagerer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1973, p. 323.
(6) Z. Arnold, *Collection Czeckolov.*, *Chem. Comm.*, 38, 1973, p. 1168.
(7) L. Duhamel, P. Duhamel et G. Plé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4423.
(8) J. Ficini, M. Claeys et J. C. Depezay, *Tetr. Lett.*, 1973, p. 3353, réf. (1).

Laboratoire de Chimie organique,
Faculté des Sciences et des Techniques
de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse du benchrotrène dialdéhyde*-1.2, *du benchrotrène diacétyl*-1.2 *et de benchrotrénotropones.* Note (*) de MM. **Jack Besançon, Siden Top** et **Bernard Gautheron**, présentée par M. Henri Normant.

Le diformyl-1.2 benchrotrène est préparé par complexation du diacétal de l'orthophtalaldéhyde par Cr $(CO)_6$ puis hydrolyse. Par condensation sur les cétones, il conduit normalement à des tropones benchrotréniques. L'action de CH_3MgI sur l'*o*-benchrotrènedioate de méthyle, à basse température, donne, à côté du diacétyl-1.2 benchrotrène recherché, des quantités importantes de phtalide et de cétone ester.

La réaction de complexation des dérivés aromatiques par Cr $(CO)_6$ devient très difficile en présence de groupes attracteurs (1). Cette inertie apparaît particulièrement marquée si le noyau aromatique porte les substituants CHO ou $COCH_3$ et nous n'avons pas réussi à atteindre les dérivés dicarbonylés par condensation directe des composés benzéniques correspondants, soit sur Cr $(CO)_6$, soit même sur $(CH_3CN)_3$ Cr $(CO)_3$. Or, de tels composés sont les précurseurs normaux, d'une part des tropones, d'autre part des glycols secondaires benchrotréniques qui peuvent en principe être isolés sous les trois formes qui ont été caractérisées en série ferrocénique (2). Nous avons donc cherché à atteindre les deux dérivés dicarbonylés par des voies détournées.

Pour atténuer l'effet attracteur des deux groupes carbonylés de l'orthophtalaldéhyde, on le transforme au préalable en diacétal et on effectue la condensation sur le diacétal. Le diacétal complexe obtenu conduit finalement à un mélange du dialdéhyde recherché et d'éther cyclique :

$$C_6H_4(CHO)_2\text{-}1.2 \longrightarrow \underset{\mathbf{1}}{C_6H_4[CH(OEt)_2]_2\text{-}1.2}$$

$$\xrightarrow{Cr(CO)_6} \underset{\mathbf{2}}{Cr(CO)_3C_6H_4[CH(OEt)_2]_2\text{-}1.2}$$

$$\longrightarrow \underset{\mathbf{3}}{Cr(CO)_3C_6H_4\left\{\begin{array}{l}-CHO\ (1)\\ -CHO\ (2)\end{array}\right.}$$

$$+\underset{\mathbf{4}}{Cr(CO)_3C_6H_4\left\{\begin{array}{l}CH-OEt\\ \quad\Big\rangle O\\ CH-OEt\end{array}\right.}$$

Le diacétal **1** est accessible selon la méthode de Klein (3). La complexation a été faite dans les conditions déjà décrites pour d'autres composés [(4), (5)]. Le diacétal complexe **2** $(C_{19}H_{26}O_7Cr)$, F 75°, est traité par l'acide chlorhydrique en milieu hydro-alcoolique. On isole, après séparation chromatographique sur gel de silice (benzène-éther-pentane : 4/1/2) le benchrotrène dicarbaldéhyde-1.2 **3** $(C_{11}H_6O_5Cr)$, F 69° (éther-

hexane) et l'éther benchrotrénique 4 ($C_{15}H_{16}O_6Cr$), F 108° (éther-pentane). Ce dernier, qui peut en principe exister sous plusieurs formes diastéréoisomères, a été transformé quantitativement en aldéhyde par hydrolyse.

Par condensation du dialdéhyde 3 sur les cétones en milieu basique on accède aux benchrotrénotropones 5.

5 *a* : R = R' = CH_3
5 *b* : R = Et; R' = H
5 *c* : R = R' = C_6H_5

La diéthylcétone, la pentanone-3 et la dibenzylcétone conduisent respectivement à la diméthyl-2.7 benchrotréno-4.5 tropone 5 *a* ($C_{16}H_{12}O_3Cr$), F 173° (éther-hexane), l'éthyl-2 benchrotréno-4.5 tropone 5 *b* ($C_{16}H_{11}O_3Cr$), F 134° (éther-hexane) et la diphényl-2.7 benchrotréno-4.5 tropone 5 *c* ($C_{26}H_{16}O_3Cr$), F 183° (éther-hexane). Par contre, nous n'avons pas réussi à identifier de produits définis au départ de la propanone.

La méthode indiquée pour la synthèse du dialdéhyde est en principe applicable pour le diacéthylbenchrotrène mais les difficultés d'accès au dérivé benzénique de départ en limitent l'intérêt. Nous avons pu atteindre le dérivé diacétylé, comme produit secondaire, en opposant, à basse température, l'iodure de méthylmagnésium au benchrotrènedicarboxylate de méthyle 6 [Crt = Cr $(CO)_3$].

6 7 8 9

La réaction donne en fait un mélange de trois composés : l'acétyl-2 benchrotrénoate de méthyle 7 ($C_{13}H_{10}O_6Cr$), F 72° (éther-pentane), le diméthyl-3.3 phtalide benchrotrénique 8 ($C_{13}H_{10}O_5Cr$), F 106° (chloroforme-hexane) et le diacétyl-1.2 benchrotrène 9 ($C_{13}H_{10}O_5Cr$), F 71° (éther-pentane). Les trois composés sont séparés par chromatrographie couche mince sur gel de silice (éluant : éther-pentane : 5/2).

A −30°C les rendements relatifs en composés 7, 8 et 9 sont respectivement 53, 45 et 2 %. L'abaissement de la température n'augmente pas le rendement en dérivé diacétylé. La réaction utilisée apporte donc une préparation intéressante des phtalides benchrotréniques car on sait que la complexation directe des phtalides par Cr $(CO)_6$ donne des rendements très faibles ([4]).

Les différentes structures proposées sont confirmées par les caractéristiques RMN indiquées ci-dessous ($\delta \times 10^6$; référence interne TMS dans $CDCl_3$) :

Dialdéhyde **3** : Proton CHO à 10,15; système AA'BB' centré à 5,76.

Diester **6** : Protons méthyle à 4,15; système AA'BB' centré à 5,50.

Tropones **5** *a* : Protons méthyle : doublet centré à 2,22 (J = 1 Hz); système AA'BB' benchrotrénique à 5,49; protons éthyléniques : quartet à 7,00;

» **5** *b* : CH_3, triplet à 1,18; CH_2, quadruplet à 2,60; protons benchrotréniques à 5,50; protons éthyléniques : deux doublets à 6,48 et 6,90 (J = 12 Hz) et un singulet à 6,94;

» **5** *c* : Protons éthyléniques à 7,09; système benchrotrénique AA'BB' à 5,53.

Diacétyl **7** : Protons méthyle à 2,45; système AA'BB' coalescent à 5,48.

Phtalide **8** : Protons méthyle à 1,67 et 1,84; système ABCD entre 5,3 et 5,9.

Nous publierons ultérieurement la synthèse et les propriétés stéréochimiques des glycols bitertiaires dérivés du dialdéhyde **3**.

(*) Séance du 4 mars 1974.

(1) B. Nicholls et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 551.
(2) C. Moïse et Y. Mugnier, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 1845.
(3) J. Klein et E. D. Bergmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3452.
(4) J. Besançon et J. Tirouflet, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 359.
(5) J. Besançon et J. Tirouflet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 861.

Laboratoire de Polarographie organique associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21000 Dijon.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude voltammétrique de l'oxydation de* Ag_2O. Note (*) de

M[me] **Mireille Blanc** et M. **Jacques Guitton**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie l'oxydation de Ag_2O par la méthode de voltammétrie cyclique. On met en évidence l'existence de deux types de courbes selon les conditions expérimentales, et on caractérise la nature des réactions correspondant aux divers pics observés.

Le comportement électrochimique de l'électrode d'argent en milieu basique a été l'objet de nombreux travaux (1), dont seuls un petit nombre concernent la cinétique d'oxydation de Ag_2O [(2) à (6)]. Les méthodes d'étude employées par ces auteurs (impulsion potentiostatique, oxydation intensiostatique, mesure d'impédance) sont d'ailleurs critiquables car elles ne permettent pas de s'assurer que les mesures effectuées ne concernent que le système Ag_2O/AgO, sans interférence du système Ag/Ag_2O.

L'étude faisant l'objet de cette Note est de nature expérimentale : on s'est intéressé à caractériser la nature des différentes réactions mises en jeu. La méthode choisie est la voltammétrie cyclique; l'électrode est en argent massif (99,999 %).

La courbe type (*fig.* 1) présente principalement trois pics d'oxydation A_1, A'_1 et A_2, et deux pics de réduction C_1 et C_2. Il est bien connu que les pics A'_1 et A_1, et C_1 correspondent au système Ag/Ag_2O, et les pics A_2 et C_2, au système Ag_2O/AgO.

On notera e_{sup} et e_{inf} les tensions supérieure et inférieure du domaine balayé. On appellera balayage positif tout balayage effectué dans le sens des tensions croissantes, et v_+ la vitesse d'un tel balayage. On s'intéressera uniquement aux courbes stationnaires.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Si on fixe e_{inf} à une valeur voisine de 300 mV, il semble qu'on s'affranchisse de l'influence du système Ag/Ag_2O : les tensions des couples Ag/Ag_2O et Ag_2O/AgO étant en effet suffisamment différentes, la borne choisie est telle que la réduction de l'oxyde AgO est achevée avant que ne commence celle de l'oxyde Ag_2O. Aussi, au bout de quelques cycles (3 ou 4) on n'observe plus les pics A'_1 et A_1 caractéristiques de l'oxydation de l'argent en Ag_2O : les courbes enregistrées correspondent alors uniquement au système Ag_2O/AgO.

Selon les conditions expérimentales et le prétraitement des électrodes, on obtient deux types de courbes, le passage d'un type à l'autre pouvant s'effectuer sans discontinuité (*fig.* 2).

Type I : la courbe correspondant à l'ensemble du système Ag_2O/AgO est décalée vers les tensions négatives.

Ce type de courbe est obtenu lorsque l'électrode a subi un polissage mécanique prolongé, et que les vitesses de balayage sont assez faibles.

Type II : la courbe correspondante est décalée vers les tensions positives. En outre, un pic anodique supplémentaire A'_2 est observé lors du balayage négatif.

Ce type de courbe apparaît lorsque la vitesse de balayage est élevée. Il est également fréquent lorsque l'électrode a subi un grand nombre de cycles dans le domaine de tension $\{-200, +600 \text{ mV}\}$, correspondant au système Ag/Ag_2O.

On notera $\{a-b\}$ et $\{b-c\}$ respectivement les domaines de tension correspondant aux parties d'intensité croissante et décroissante du pic A_2.

INFLUENCE DE L'AGITATION. — L'agitation ne provoque pratiquement aucune modification des courbes.

ÉVOLUTION DES COURBES EN FONCTION DE e_{sup}. — Dans cet ensemble de manipulations, la tension de la borne inférieure est fixée à +300 mV.

e_{sup} *dans le domaine* $\{a-b\}$ (*fig.* 3). — Si on fixe e_{sup} dans le domaine $\{a-b\}$,

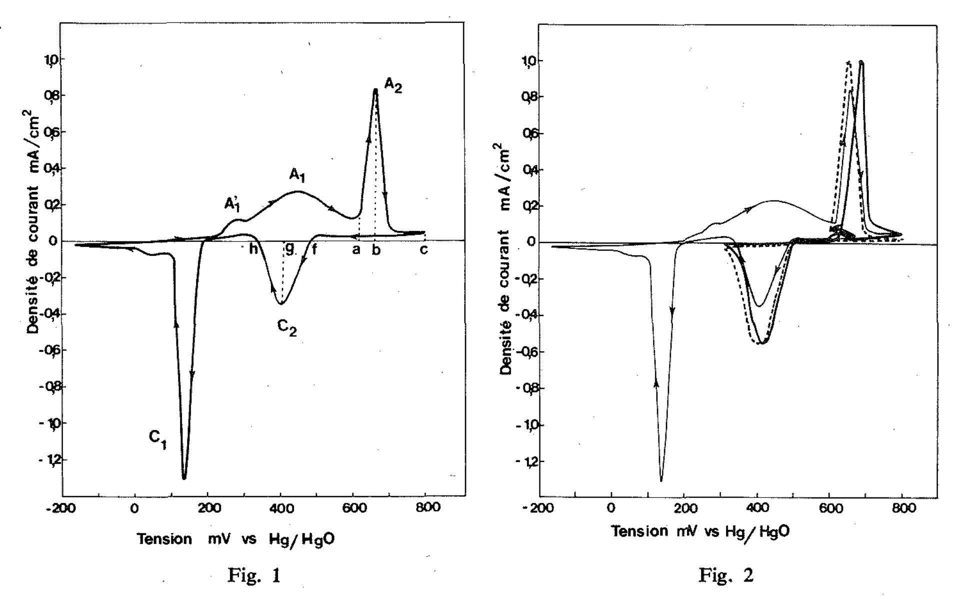


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Système $Ag/Ag_2O/AgO$. $v_+ = v_- = 20$ mV/S.

Fig. 2. — Système Ag_2O/AgO :

En traits continus : courbe de type I; En traits discontinus : courbe de type II.
$v_+ = v_- = 20$ mV/s.

on observe un phénomène d'autocatalyse : l'intensité anodique observée au cours du balayage négatif est supérieure à celle du balayage positif. Ce phénomène disparait peu à peu quand on augmente e_{sup}.

Si la tension e_{sup} n'est pas trop faible, le nombre de coulombs utilisés pour la réaction d'oxydation de Ag_2O et pour sa réduction sont pratiquement indépendants de e_{sup}.

e_{sup} *dans le domaine* $\{b-c\}$ (*fig.* 4). — Cette série de manipulations a permis de préciser la nature du pic A'_2 observé dans les courbes du type II, et ses relations avec les pics A_2 et C_2.

Pour ce type de courbe, quand on donne à e_{sup} des valeurs croissantes, la tension du début de la réactivation reste sensiblement constante mais l'intensité du pic retour A'_2 diminue, et peut même s'annuler. On remarque également que le nombre total de coulombs correspondant aux pics A_2 et A'_2 est constant et indépendant de la valeur

donnée à e_{sup}, ce qui explique que la courbe de réduction soit indépendante de cette valeur.

INFLUENCE DE LA VITESSE DE BALAYAGE. — Dans cet ensemble de manipulations, e_{sup} est fixée à +900 mV, et e_{inf} à +300 mV. On a fait varier séparément les vitesses des balayages positifs et négatifs.

Vitesse positive variable (v_+ = Cte) (*fig.* 5). — Pour des vitesses positives croissantes, l'intensité et la tension du pic A_2 augmentent. Par ailleurs, les courbes du type I

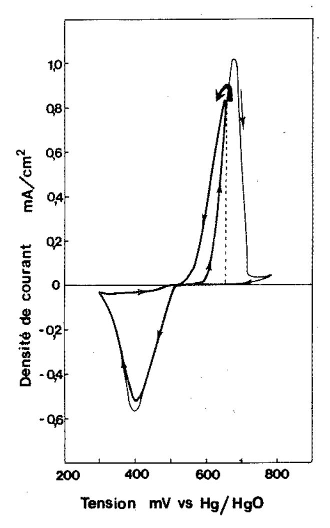


Fig. 3

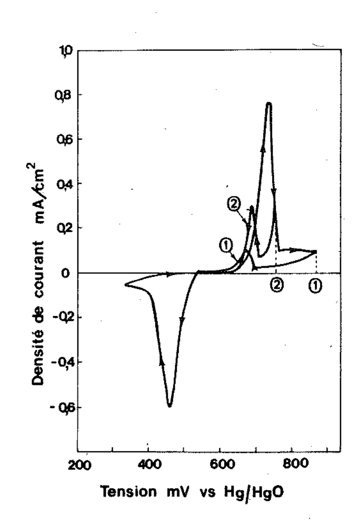


Fig. 4

Fig. 3. — Système Ag_2O/AgO : e_{sup} dans le domaine { $a-b$ }.
$v_+ = v_- = 20$ mV/s.

Fig. 4. — Système Ag_2O/AgO : e_{sup} dans le domaine { $b-c$ }.
$e_1 > e_2$; $v_+ = v_- = 20$ mV/s.

tendent à prendre l'allure de celles du type II, et on voit apparaitre le pic retour A'_2 dont l'intensité augmente avec v_+ bien que le balayage négatif soit effectué à vitesse constante; le pic C_2 reste inchangé.

Il n'y a pas de relation simple entre les intensités des divers pics et la vitesse v_+. On observe cependant que le nombre de coulombs total correspondant aux pics A_2 et A'_2 est constant.

Vitesse négative variable (v_+ = Cte). — La partie anodique d'une courbe de type I est indépendante de v_-. Par contre, si la courbe est de type II, une augmentation de v_- tend à la faire évoluer vers le type I.

Une partie seulement de ces observations peut s'interpréter à l'aide des mécanismes proposés dans la littérature :

— La nature du processus correspondant au pic A_2 semble en accord avec les mécanismes de croissance de noyaux de AgO dans la phase Ag_2O [(2), (3)] : ces interprétations sont compatibles avec le comportement autocatalytique observé dans le domaine { $a-b$ }, et justifient les surtensions très variables que l'on peut observer.

Il semble donc illusoire de calculer une constante cinétique à partir de mesures de surtensions qui dépendraient fortement du type de prétraitement de l'électrode.

— Par contre, ce type d'explication ne permet pas de rendre compte de l'existence du pic A'_2 observé dans les courbes de type II. Nous pensons que dans ce cas, la décroissance de l'intensité dans le domaine de tension $\{ b-c \}$ n'est pas uniquement due à l'effet géométrique de diminution de la surface active. En effet, les surtensions étant élevées, le domaine de tension $\{ b-c \}$ se superpose à celui de l'oxydation des ions OH^-, et il est probable que cette dernière réaction inhibe l'oxydation de Ag_2O. Cette hypothèse est corroborée par le fait que la tension du début du pic A'_2 est constante quelle que soit la valeur donnée à e_{sup} dans le domaine $\{ b-c \}$. Nous pensons que cette tension correspond à la destruction de l'interface inhibiteur OH^-/O_2 en raison de son instabilité thermodynamique.

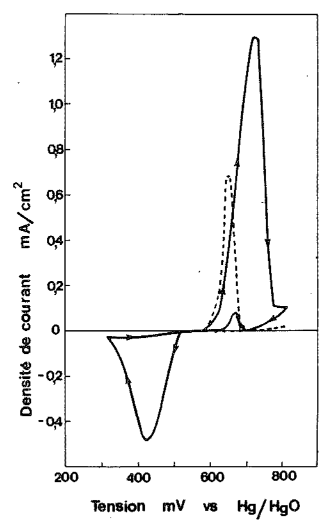


Fig. 5. — Système Ag_2O/AgO : v_+ variable.
En traits continus : $v_+ = 50$ mV/s; En traits discontinus : $v_+ = 20$ mV/s.
$v_- = 20$ mV/s.

Le nombre total de coulombs correspondant aux pics A'_2 et A_2 utilisés pour l'oxydation de Ag_2O étant constant, nous pensons que la même réaction se produit en A_2 et en A'_2, et que le pic A'_2 est un pic de réactivation.

(*) Séance du 11 mars 1974.

(1) HAMPSON, LEE et MORLEY, *Electrochim. Acta*, 16, 1971, p. 637 (article bibliographique).
(2) FLEISCHMANN, LAX et THIRSK, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 3137.
(3) STONEHART et PORTANTE, *Electrochim. Acta*, 13, 1968, p. 1805.
(4) BARRADAS et FRASER, *Can. J. Chem.*, 12, 1964, p. 2488.
(5) BARRADAS et FRASER, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 446.
(6) LEIKIS, VIDOVITCH, KNOZ et KABANOV, *Z. Phys. Chem.*, 214, 1960, p. 334.

Institut National Polytechnique de Grenoble,
École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie,
Équipe associée au C. N. R. S. n° 384,
Domaine Universitaire,
B. P. n° 44,
38401 *Saint-Martin d'Hères.*

POLAROGRAPHIE. — *Comportement polarographique des iodoformylpyrroles.* Note (*) de MM. **Maurice Person**, **Raymond Mora** et **Michel Farnier**, présentée par M. Georges Champetier.

Le comportement polarographique des six iodoformylpyrroles est comparé à celui de leurs isostères thiophéniques. Il est caractérisé par la facilité de rupture de la liaison carbone-iode. Parallèlement à certaines anomalies déjà décrites en série thiophénique, on note des particularités spécifiques à la série pyrrolique liées au caractère acidobasique de l'hétérocycle.

Une étude systématique du comportement polarographique des monohalogénothiophènes substitués nous avait permis de mettre en évidence certaines particularités concernant le mécanisme de la réaction électrochimique [(1), (2), (3)]. Les résultats les plus caractéristiques avaient été obtenus pour les iodoformyl thiophènes. Pour tenter de préciser l'influence de la nature de l'hétérocycle, nous avons entrepris l'étude des iodoformylpyrroles correspondants (**1** à **6**). La synthèse de ces dérivés a été décrite récemment (4) :

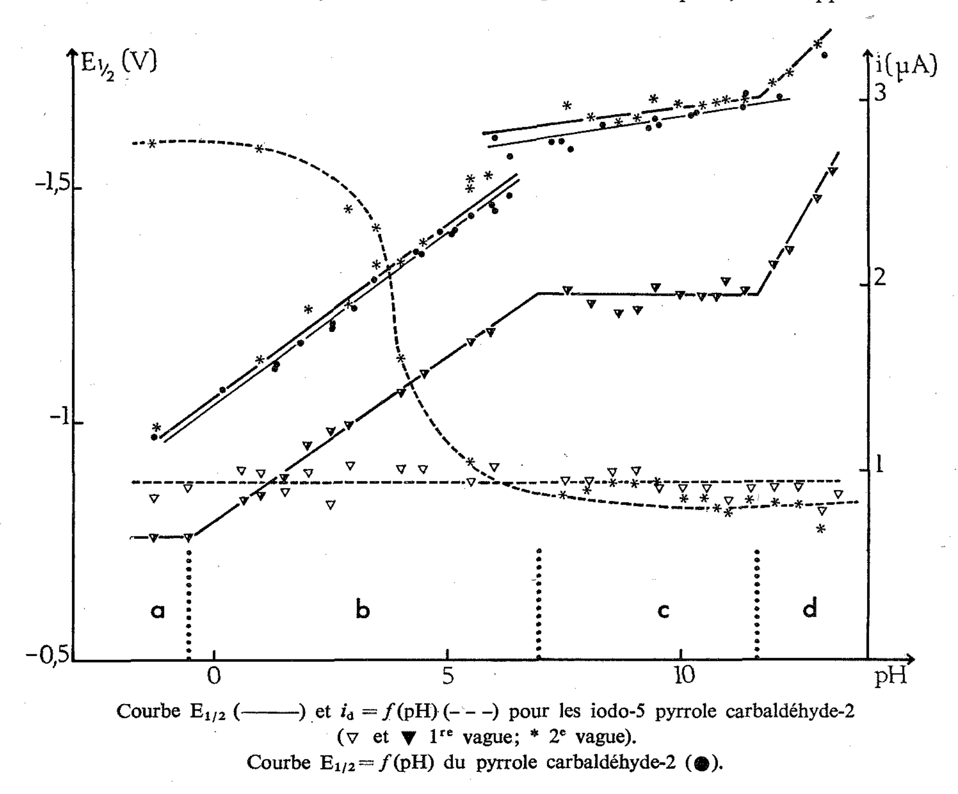
I, CHO, N, H, 1
I, CHO, N, H, 2
I, CHO, N, H, 3
CHO, I, N, H, 4
I, CHO, N, H, 5
CHO, I, N, H, 6

Sauf indications contraires les résultats polarographiques ont été obtenus pour des solutions hydroalcooliques à 50 % d'éthanol. La scission de la liaison carbone-iode a été mise en évidence par voltammétrie cyclique. Lorsque celle-ci a lieu dans le premier stade de la réduction, la vague du groupement formyle doit présenter les mêmes caractéristiques que celle du formylpyrrole non substitué correspondant.

Pour les dérivés **1**, **3** *et* **4**, la vague due à la scission de la liaison carbone-iode précède la vague de réduction de la fonction carbonyle dans toute la zone des pH. A titre d'exemple la figure donne les courbes $E_{1/2} = f(\mathrm{pH})$ et $i_d = f(\mathrm{pH})$ obtenues lors de la réduction du dérivé **3**.

Le $E_{1/2}$ de la vague de l'halogène, d'abord constant en milieu très acide (zone *a*), varie ensuite avec le pH (zone *b*) puis redevient invariant (zone *c*) et diminue en milieu alcalin (zone *d*). Les étapes ultérieures de la réaction électrochimique correspondent à la réduction du formylpyrrole formé au premier stade (*voir* figure). D'une façon générale dans les zones *a*, *b* et *c*, l'allure de la courbe $E_{1/2} = f(\mathrm{pH})$ est comparable à celle obtenue pour l'isostère thiophénique. En milieu alcalin (zone *d*), la variation du $E_{1/2}$ de la première vague résulte d'un courant de recombinaison consécutif à la dissociation de la liaison N—H

du noyau pyrrolique. L'étude des spectres ultraviolets des solutions permet en effet de montrer l'apparition d'une nouvelle forme en milieu alcalin et de déterminer le pK_a de l'équilibre. La valeur ainsi déterminée correspond sensiblement à l'abscisse du point d'intersection des courbes $E_{1/2} = f(\text{pH})$ quand on passe de la zone *c* à la zone *d* (*voir* tableau). Le courant limite de la vague due à la scission de la liaison carbone-iode du iodo-3 pyrrole carbaldéhyde-2 décroît avec le potentiel dès pH 9,5 et il apparaît alors



Courbe $E_{1/2}$ (———) et $i_d = f(\text{pH})$ (- - -) pour les iodo-5 pyrrole carbaldéhyde-2 (▽ et ▼ 1re vague; * 2e vague).
Courbe $E_{1/2} = f(\text{pH})$ du pyrrole carbaldéhyde-2 (●).

une nouvelle vague à des potentiels très cathodiques. Par contre la hauteur de la vague de l'iode des dérivés **3** et **4** demeure constante aux pH alcalins sur toute l'étendue des potentiels. Cette particularité (absence de vague en « S ») n'implique pas nécessairement un changement de mécanisme par rapport à celui envisagé en série thiophénique [(5), (2), (3)], mais peut résulter d'une différence d'adsorption du dépolarisant.

TABLEAU

Valeurs obtenues pour des solutions hydroalcooliques à 10 % *d'éthanol*

Dérivés	1	2	3	4	5	6
pK_a (ultraviolet)	12,3	11,7	10,4	11,25	12,65	11,4
pK_a (polarographie)	12,4	–	10,4	11,30	12,4	11,4

Pour le dérivé **5**, on note la présence d'une seule vague qui correspond à la réduction du groupement formyle (son évolution avec le pH est analogue à celle de la vague du pyrrole

carbaldéhyde-3). A aucun moment cette vague n'est suivie de la vague due à la scission de la liaison carbone-iode.

Le dérivé **6**, aux pH très acides (pH < 0) présente deux vagues : la première de hauteur égale à 2 F, correspond au départ de l'halogène : la seconde, mettant en jeu 6 F, est la vague de réduction du pyrrole carbaldéhyde-3 formé. De pH 0 à pH 4 ces deux vagues sont confondues (processus voisin de 8 F). Mais à partir de pH 4, la vague attribuée au départ de l'halogène, dont le $E_{1/2}$ est invariant jusqu'aux pH correspondant à l'ionisation de la liaison N—H, précède la vague de réduction de la fonction aldéhyde qui n'est visible que jusqu'à pH 6.

Pour les dérivés **5** et **6**, en milieu alcalin, on retrouve la variation du $E_{1/2}$ de la première vague, attribuable à la dissociation de la liaison N—H du noyau pyrrolique.

Le dérivé **2** présente une seule vague, voisine de 6 F aux pH très acides, dont la hauteur décroît ensuite pour atteindre 2 F à pH 5. L'évolution du polarogramme est toutefois différente de celle du pyrrole carbaldéhyde-2. Le mécanisme de réduction semble complexe en milieu acide; cependant au-delà de pH 6 on peut affirmer que la vague correspond à la réduction du groupement carbonyle.

En conclusion, seuls les dérivés **1** et **2** présentent un comportement polarographique analogue à celui de leurs isostères thiophéniques; en particulier pour **1** on retrouve les trois anomalies signalées ([3]). Pour **3** et **4** la vague de l'halogène précède celle du carbonyle mais ne présente aucune particularité en milieu alcalin. Enfin pour les dérivés **5** et **6**, l'ordre de formation des vagues est invariant quand on passe des milieux acides aux milieux alcalins. Aux anomalies rencontrées en série thiophénique viennent se superposer celles qui sont en rapport direct avec là nature du noyau pyrrolique : réduction à 6 F de la fonction carbonyle en milieu acide et influence de l'ionisation de la liaison N—H sur le $E_{1/2}$ de la vague de l'halogène en milieu alcalin.

(*) Séance du 18 mars 1974.

([1]) M. Person, R. Guilard et P. Fournari, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1727.
([2]) M. Person et R. Mora, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 521.
([3]) M. Person et R. Mora, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 528.
([4]) M. Farnier et P. Fournari, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 351.
([5]) S. G. Mairanovskii, *Electrochimica Acta*, 9, 1964, p. 803.

Laboratoire de Chimie analytique et appliquée
et
Laboratoire de Polarographie organique,
associé au C. N. R. S. n° 33,
Faculté des Sciences,
21000 *Dijon.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Mise en évidence du dimorphisme de l'éthylène diamine ditartrate hydrate.* Note (*) de MM. **Serge Perez** et **Louis Bonpunt**, présentée par M. Jean Wyart.

Une nouvelle forme de l'éthylène diamine ditartrate monohydratée apparait, par cristallisation, entre 41,5 et 40°C. A 25°C elle est quadratique avec $a = 7{,}531$ Å, $c = 30{,}065$ Å; groupe spatial $P\,4_1\,2_1\,2$, de densité 1,55. Ce composé présente une transition à $T \simeq 90$°C, donnant naissance à une forme haute température dont le diagramme de rayons X (poudre) est donné.

INTRODUCTION. — Les nombreuses études et recherches effectuées sur la croissance de l'éthylène diamine tartrate avaient permis de mettre en évidence l'existence d'une température critique de cristallisation à 41°C.

Au-dessus de cette température, la forme anhydre de l'EDT est stable dans le bain de cristallisation ([1]). Selon Taylor ([2]), Klier et Shaki ([3]), en dessous de 41°C, il apparaît une forme hydratée de l'EDT instable à température modérée dans sa solution ou dans une atmosphère humide.

Expérimentalement, nous avons retrouvé l'existence de cette température critique de cristallisation à 40,6°C mais il nous est apparu que, si l'on passe très lentement (1/40°C par jour) de 41,5 à 40°C, les monocristaux d'une autre forme hydratée apparaissent et sont stables.

L'analyse cristallographique de cette forme a donné :

Système quadratique; Groupe d'espace $P\,4_1 2_1 2$.

$$a = 7{,}531 \pm 0{,}005\ \text{Å}, \qquad b = 7{,}531 \pm 0{,}005\ \text{Å}, \qquad c = 30{,}065 \pm 0{,}005\ \text{Å};$$

$$\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}.$$

Densité mesurée : 1,55.

L'analyse chimique a permis de déterminer sa composition : il s'agit d'un ditartrate monohydraté de l'éthylène diamine dont l'existence n'est nulle part mentionnée dans la littérature. Sa structure a pu être déterminée ([4]). L'étude de la stabilité de cette forme, en fonction de la température a conduit à la mise en évidence d'un dimorphisme.

ÉTUDE DE LA TRANSITION EN PHASE SOLIDE DU DITARTRATE. — L'étude de cette transition de phase a été réalisée par diffraction des rayons X dans une chambre de Guinier et Lenné : cette transition est lente [chevauchement des raies (*fig.* 1)]; elle est réversible (*fig.* 2); néanmoins la forme haute température peut être trempée (*fig.* 3).

— L'étude réalisée en microanalyse thermique différentielle confirme le caractère progressif de la transition. Celle-ci se traduit par un signal endothermique étalé sur un intervalle de 30°C (85 à 115°C) (*fig.* 4). Le deuxième signal observé correspond probablement à la fusion du composé suivie de sa décomposition.

FORME HAUTE TEMPÉRATURE. — Dans l'impossibilité d'obtenir des monocristaux de cette forme haute température, une étude de diffraction sur poudre a été réalisée. En refroidissant rapidement (de 130 à 25°C) le composé préalablement chauffé, on « gèle » la forme haute température, permettant ainsi, d'obtenir facilement un diffractogramme de poudre à température ambiante.

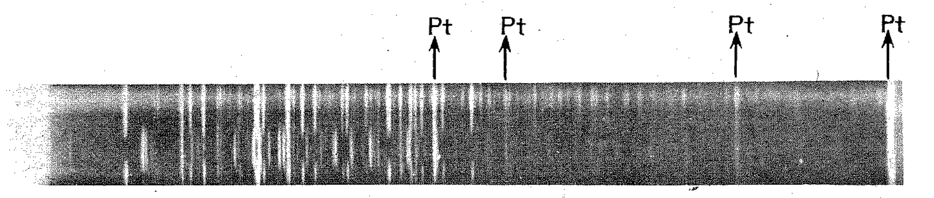


Fig. 2. — Cliché de Guinier-Lenné : Montée à 130°C et refroidissement lent.

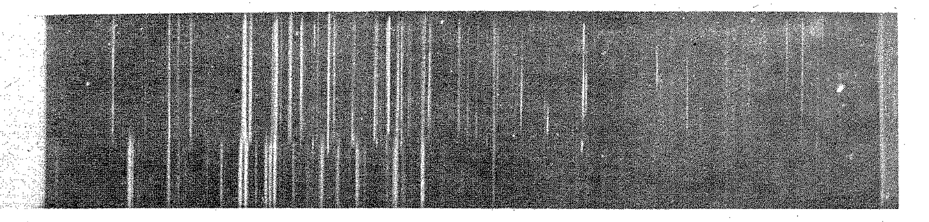


Fig. 1. — Cliché de Guinier-Lenné : Montée lente entre 50°C et 120°C.

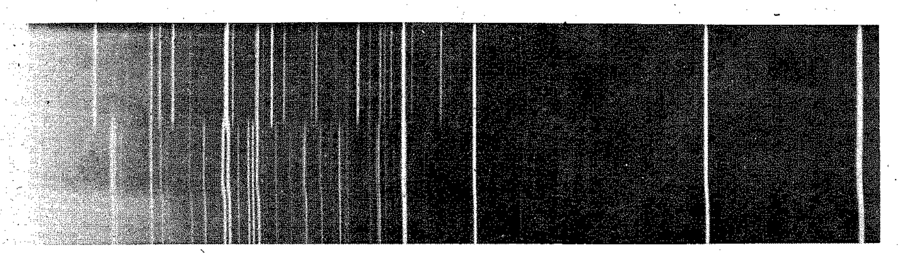


Fig. 3. — Cliché de Guinier-Lenné : Montée à 130°C et refroidissement brutal (La forme haute température est « gelée »).

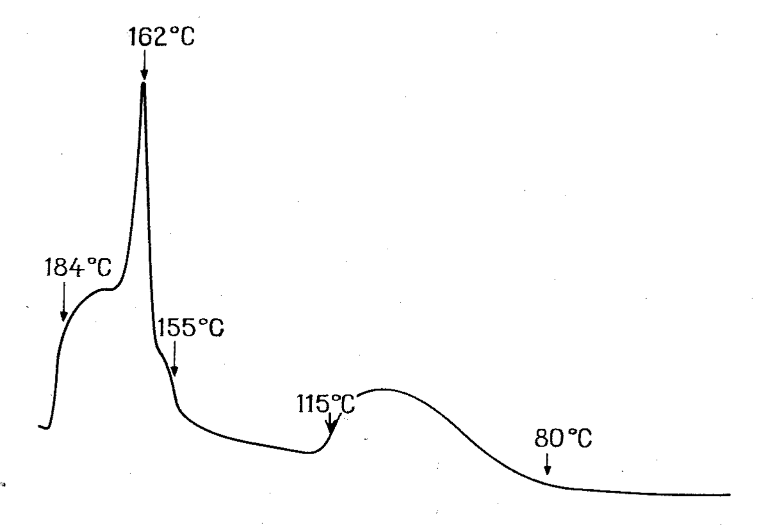


Fig. 4. — Thermogramme (ATD) en montée de température.

TABLEAU

Raies caractéristiques de la forme haute température de l'éthylène diamine ditartrate hydratée

θ	d_{hkl} (Å)		θ	d_{hkl} (Å)	
3,4.........	13,0	f	13,10.........	3,40	m
6,68.........	6,62	m	13,35.........	3,33	m
6,82.........	6,48	f	13,55.........	3,29	ff
8,43.........	5,25	m	13,70.........	3,25	ff
8,94.........	4,95	f	14,00.........	3,17	f
10,28.........	4,32	ff	14,74.........	3,03	ff
10,89.........	4,08	f	15,28.........	2,92	f
11,80.........	3,77	f	15,42.........	2,89	m
12,04.........	3,59	f	16,12.........	2,77	f
12,43.........	3,58	f	16,96.........	2,64	m
12,89.........	3,45	m	18,78.........	2,39	f

Nous n'avons pas réussi à indexer le spectre de poudre ainsi obtenu, et nous nous bornons à donner la liste des premières raies observées avec leurs intensités relatives.

(*) Séance du 4 mars 1974.

(1) L'EDT cristallise en descente de température dans une solution préparée à partir d'un mélange d'éthylène diamine et d'acide tartrique cristallisée en proportions et concentrations convenables (*cf.* procédure dans A. C. Walker et G. T. Kohman, U. S. n° 2.591.032 du 1er avril 1952).

(2) E. A. Taylor, *Post. Off. Elect. J. G.*, B, 48, n° 4, 1956, p. 219-223.

(3) E. Klier et M. Shaki, *Czechosl. J. Phys.*, 5, n° 3, 1955.

(4) S. Perez, *Thèse de 3e cycle*, Bordeaux, 1973.

Laboratoire de Cristallographie et de Physique cristalline, associé au C. N. R. S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude voltampérométrique du pentafluorure de chlore en solution dans le fluorure d'hydrogène anhydre.* Note (*) de Mme **Dominique Martin** et M. **Pierre Plurien**, présentée par M. Francis Perrin.

Le voltammogramme cyclique de ClF_5 dans HF anhydre révèle la formation successive en particulier du radical $ClF_4^{\cdot}$, puis de ClF_3 et de $ClF_2^{\cdot}$. ClF instable en présence de ClF_5, est simultanément réoxydé. L'utilisation du système ClF_5 (HF) dans une pile à fluor paraît prometteuse.

Le domaine d'électroactivité du fluorure d'hydrogène anhydre sur électrode de platine [(1), (2), (3)] permet de prévoir que ce sera un milieu de choix pour l'étude des degrés d'oxydation du chlore lié au fluor dans les fluorures de chlore. En effet les fluorures d'halogène se dissolvent bien dans HF, et dans des conditions très strictes quant à la minimisation de sa teneur en eau, ils y sont stables.

Nous avons réussi grâce à une technologie décrite précédemment (3), à éliminer les courants résiduels et à obtenir des voltammogrammes très reproductibles. Nous utilisons comme électrode de référence le système $Cu/CuF_2/F^-$ (HF), où du cuivre plonge dans une solution saturée de fluorure de lithium. Nous manipulons sous rampe à vide en « KelF », et la cellule de mesure munie d'une électrode tournante à vitesse réglable est étanche à 10^{-4} Torr. Le fluorure d'hydrogène ultra-pur que nous utilisons (« Comurhex-Pierrelatte ») présente après redistillation une conductivité spécifique inférieure à $10^{-5}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$.

Les courbes « intensité-potentiel » ont été tracées à des vitesses de déroulement des potentiels variant entre 0,12 et 12 V/mn pour des solutions de chlore, ClF, ClF_3 et plus particulièrement ClF_5, ainsi que pour des mélanges binaires correspondants dans HF anhydre contenant du fluorure de lithium (1 M). Le fluorure de lithium est l'électrolyte support, dans HF c'est une base faible au sens de Lewis, et il ne réagit pas de manière décelable avec les solutés mentionnés. Nous manipulons de manière à ce que la concentration en soluté soit proche de 0,01 M.

On fait le calcul du potentiel des réactions électrochimiques à l'électrode de travail, pour une solution molaire en F^-, à partir des énergies libres de formation de chaque constituant, et ce sur toutes les réactions hypothétiques possibles, d'après l'équation

$$E^0_{H_2} = -10^3\,\Delta G_R \frac{4{,}18}{\mathcal{F}}\frac{1}{n},$$

$E^0_{H^2}$ est le potentiel par rapport à l'hydrogène; ΔG_R l'énergie libre totale de la réaction exprimée en kilocalories par mole; $\mathcal{F}$ la constante de Faraday; n le nombre d'électrons échangés dans la réaction.

Puis on compare les potentiels des vagues polarographiques obtenues expérimentalement par rapport au cuivre aux valeurs calculées $E^0_{vs\ Cu/Cu\ F_2} = E^0_{H_2} - 0{,}276$, où 0,276 V est le potentiel du système Cu/CuF_2 par rapport à l'hydrogène dans HF anhydre (4), et on peut faire un choix pour déterminer les réactions électrochimiques qui ont véritablement eu lieu.

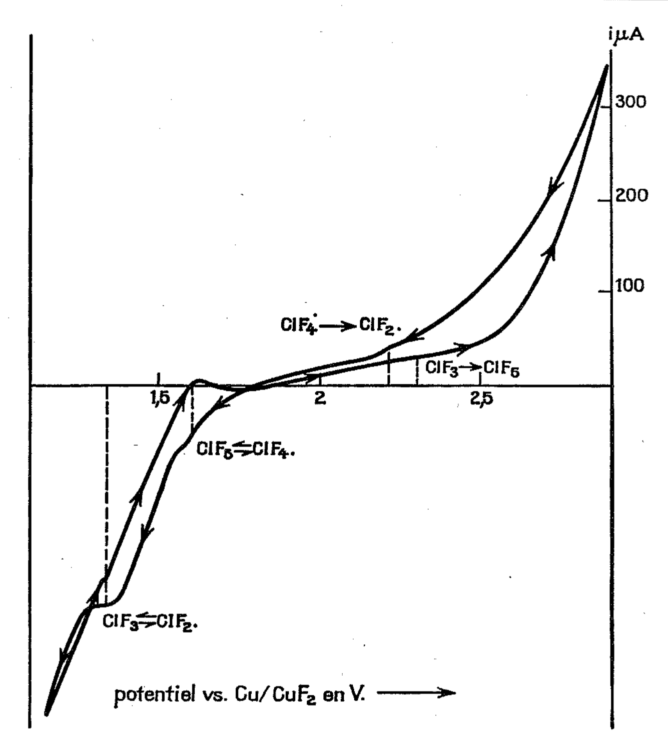


Fig. 1. — Voltammogramme cyclique de ClF_5 dissout dans HF (LiF). Surface de l'électrode indicatrice de platine : 0,157 cm². Électrode de référence : $Cu/CuF_2/F^-$. Vitesse de déroulement des potentiels 12 V/mn. Enregistrement après plusieurs cycles.

a. Les résultats concernant la série $Cl_2 - ClF - ClF_3$ se révèlent compatibles avec ceux de Nicholson et Iverson [5] comme le montre le tableau suivant :

TABLEAU

Réactions à l'électrode de travail	$E^0_{vs\ Cu/Cu\ F_2}$ (volts) Nicholson et Iverson	D. Martin
$ClF_3 + e \rightleftharpoons ClF_2^{\cdot} + F^-$	1,39	1,34
$ClF + e \rightleftharpoons Cl_{\cdot} + F^-$	0,84	0,89
$Cl_2 + 2\,HF + 2\,e \rightarrow 2\,HCl + 2\,F^-$	0,71	0,78

La première réaction, réversible, est suivie d'une dismutation de $ClF_2^{\cdot}$ en ClF et ClF_3 qui, elle, est irréversible [5].

Le deuxième stade manifeste en réalité la présence du chlore moléculaire par recombinaison du chlore atomique.

b. Pour ClF_5 le voltammogramme, original, est très intéressant (*fig.* 1) : il fait intervenir très probablement comme étape intermédiaire le radical $ClF_4^{\cdot}$ observé récemment par

d'autres méthodes [(6), (7)]. En effet c'est la seule hypothèse qui concorde avec le pic du voltammogramme à 1,6 V (vs Cu/CuF_2).

Ainsi à la réduction on observe une vague réversible à 1,6 V que nous interprétons par la réaction

(1) $ClF_5 + e \rightleftarrows ClF_4^{\bullet} + F^-$ (potentiel calculé $E^0_{Cu/CuF_2} = 1,59$).

Le calcul du potentiel a nécessité l'utilisation de l'énergie libre de formation de $ClF_4^{\bullet}$ (−15,6 kcal/mole), estimée à partir de l'énergie moyenne de liaison dans $ClF_2^{\bullet}$ (5).

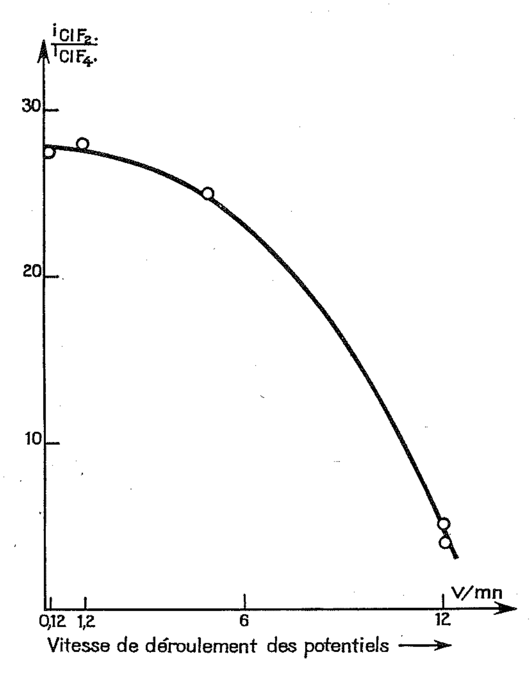


Fig. 2. — Rapport des hauteurs des paliers du voltammogramme cyclique correspondant à la formation de $ClF_2^{\bullet}$ et de $ClF_4^{\bullet}$ en fonction de la vitesse de déroulement des potentiels.

Cette réaction serait suivie d'une dismutation instantanée et irréversible :

(2) $2\,ClF_4^{\bullet} \rightarrow ClF_3 + ClF_5$.

En effet, si $i_{ClF_2^{\bullet}}$ est la densité du courant du palier correspondant à $ClF_3 \rightleftarrows ClF_2^{\bullet}$ et i_{ClF_4} celle du palier correspondant à $ClF_3 \rightleftarrows ClF_4^{\bullet}$, le rapport $i_{ClF_2^{\bullet}}/i_{ClF_4^{\bullet}}$ *croît* quand la vitesse de déroulement des potentiels *décroît* (*fig.* 2), ce qui est en faveur d'une accumulation de ClF_3 sur l'électrode de travail à l'apparition de $ClF_4^{\bullet}$. Ce phénomène est comparable à celui observé pour la dismutation de $ClF_2^{\bullet}$ (5).

(3) A 1,3-1,4 V (vs Cu/Cu F_2) on observe également les vagues de la réduction de ClF_3 :

$$ClF_3 + e \rightleftarrows ClF_2^{\bullet} + F^-.$$

Ainsi que nous l'avons vu plus haut et comme Nicholson et Iverson l'ont constaté à l'aide des courbes des densités de courant en fonction de la vitesse de déroulement des potentiels, $ClF_2^{\bullet}$ s'accompagne d'apparition de ClF à cause de la dismutation simultanée :

(4) $$2\,ClF_2^{\bullet} \rightarrow ClF + ClF_3 \quad \text{(irréversible)}.$$

Enfin en présence de ClF_5 les degrés d'oxydation inférieurs du chlore ne sont pas stables on a très probablement la réaction $ClF + ClF_5 \rightarrow 2\,ClF_3$. Car si on réoxyde la solution, au deuxième cycle on observe une vague à 2,3 V correspondant à

$$ClF_3 + 2\,F^- \rightleftarrows ClF_5 + 2\,e \quad \text{(potentiel calculé 2,33 V)},$$

ce qui prouve la présence de ClF_3 et d'autre part le voltammogramme d'un mélange ClF-ClF_5 est le même que celui de ClF_3.

Une caractéristique intéressante du voltammogramme de ClF_5 dissout dans HF est le décalage du mur d'oxydation du solvant de 2,5 à 2,8 V (vs Cu/Cu F_2). Ceci pourrait s'expliquer par la présence de la vague vers 2,3 V : $ClF_3 \rightleftarrows ClF_5$ où même celle de $ClF_4^{\bullet} \rightarrow ClF_2^{\bullet}$ vers 2,2 V, dans le pied de ce mur.

Ce phénomène peut revêtir une importance très grande dans le cas de l'utilisation du système ClF_5 (HF) dans une pile à fluor du type

$$Li/HF(LiF)/ClF_5(HF).$$

La f. é. m. expérimentale serait d'environ 4 V, alors que la f. é. m. théorique calculée est de 5,8 V à laquelle correspond une densité d'énergie de 3 947 Wh/kg. Le résultat est donc très sensiblement supérieur à celui obtenu pour une pile de ClF_3 ([5]).

(*) Séance du 11 mars 1974.

([1]) E. A. Aikazyan, N. M. Arakelyan et S. E. Isabekyan, *Izv. Akad. Nauk. Armyanskoi SSR, Khim. Nauki*, 17, n° 2, 1964, p. 131.
([2]) N. Hackerman, E. S. Snavely et L. A. Fiel, *Corrosion Science*, 1967, p. 39.
([3]) D. Martin et J. Clément, *Rev. Chim. min.*, 10, 1973, p. 621.
([4]) B. Burrows et R. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.*, 115, n° 4, 1968, p. 348.
([5]) M. M. Nicholson et M. L. Iverson, Rapport NARC AI-71-15.
([6]) H. H. Rogers, S. Evans et J. H. Johnson, *J. Electrochem Soc.*, 116, n° 5, 1969, p. 601.
([7]) J. R. Morton et K. F. Preston, *J. Chem. Phys.*, 58, n° 7, 1973, p. 3112.

Laboratoire Chimie du fluor,
Département de Génie isotopique,
C. E. N.-Saclay,
B. P. n° 2,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelle série de pérovskites oxygénées du type* $A(B_{0,75}B'_{0,25})O_3$. Note (*) de MM. **Marc Boyer** et **Gilbert Baud**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation d'une série nouvelle d'oxydes ternaires de formule $A(B_{0,75}B'_{0,25})O_3$ (A = La; B = Fe, Co, Ni; B' = Mo, W ,Re), du type pérovskite ordonnée. Détermination de leurs caractéristiques cristallographiques; discussion sur les différents types structuraux possibles.

Un des thèmes de recherche de notre laboratoire est l'étude des pérovskites oxygénées contenant deux cations différents en sites octaédriques, de formule générale $A(B_{1-x}B'_x)O_3$. On connaît de nombreux composés de ce type lorsque les cations B et B' sont dans un rapport 1-1 [formule $A(B_{0,5}B'_{0,5})O_3$] ou 2-1 [formule $A(B_{0,67}B'_{0,33})O_3$]. Par contre, en dehors des phases de type bronze pérovskite, seules sont connues deux pérovskites dans lesquelles les cations B et B' sont dans un rapport 3-1 : $Sr(Ta_{0,75}Na_{0,25})O_3$ et $Ba(Ta_{0,75}Na_{0,25})O_3$ ([1]). Nous nous sommes donc efforcés de préparer de tels composés qui semblent devoir présenter des propriétés cristallographiques et magnétiques intéressantes.

En effet dans ces pérovskites, de formule $A(B_{0,75}B'_{0,25})O_3$, les cations B et B' qui occupent les sites octaédriques sont susceptibles, selon leurs tailles et leurs charges respectives, de se répartir de différentes manières :

– de manière statistique, s'ils sont suffisamment voisins en taille et en charge; la maille élémentaire pérovskite simple (*type* I) correspond alors à un empilement cubique compact de couches AO_3, de séquence ABC... (*fig. a*);

– de manière ordonnée, s'ils ont des tailles et des charges différentes. Plusieurs types de classement peuvent être envisagés, chacun d'eux correspondant à un empilement compact particulier de couches AO_3 :

Type II : Empilement ABCABC... (*fig. b*). – La maille élémentaire, pérovskite ordonnée, aura un paramètre double de la maille pérovskite simple. Les deux types de sites octaédriques, notés (B) et (B'), seront occupés, pour le site (B) par les seuls cations B, pour le site (B') par les cations B restants et les cations B', répartis de manière statistique.

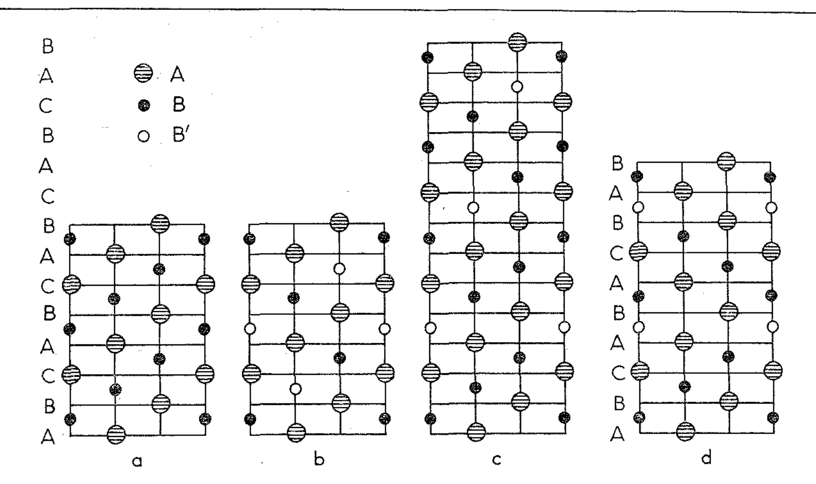
Type III : Empilement ABCABCABCABC... (*fig. c*). – Cet empilement correspond à un ordre total entre les cations B et B' dans les sites octaédriques. La maille élémentaire cubique aura alors un paramètre quadruple de celui de la maille pérovskite simple.

Type IV : Empilement ABCABACB... (*fig. d*). – Un arrangement de ce type, qui n'a jamais été rencontré jusqu'ici, a été prédit dans une étude structurale par M. Katz et R. Ward ([2]). La maille élémentaire correspondante devient hexagonale (*fig. d*).

Tous nos composés sont préparés en ampoules de quartz scellées sous vide, à partir des oxydes constituants, suivant le schéma réactionnel :

$$1/2\ La_2O_3 + 3/4\ BO + 1/4\ B'O_3 \rightarrow La(B_{0,75}B'_{0,25})O_3$$

(B = Fe, Co, Ni; B' = Mo, W, Re).



Succession des couches :
— *a*, *b* et *c* : suivant l'axe [111] de la maille cubique;
— *d* : suivant l'axe [001] de la maille hexagonale.

Les conditions de préparation optimales, qui sont fonction de la nature des cations mis en présence, sont données dans le tableau I. Des préchauffages sont toujours nécessaires pour obtenir des produits exempts d'impuretés. Malgré toutes les précautions possibles,

TABLEAU I

Composés	Conditions opératoires: Température (°C)	Conditions opératoires: Durée de chauffe (h)	Paramètres ±0,003 (Å)	Z	Masses volumiques (g/cm³): ρ_{exp}	Masses volumiques (g/cm³): ρ_{calc}
La $(Fe_{0,75}Mo_{0,25})$ O_3	600 1 000	6 24	$a = 5,583$ $c = 7,929$	2	6,62	6,79
La $(Co_{0,75}Mo_{0,25})$ O_3	600 1 000	6 24	$a = 5,573$ $c = 7,922$	2	6,69	6,88
La $(Ni_{0,75}Mo_{0,25})$ O_3	600 1 000	6 24	$a = 7,866$	4	6,84	6,95
La $(Fe_{0,75}W_{0,25})$ O_3	600 900	6 24	$a = 5,611$ $c = 7,976$	2	7,09	7,26
La $(Co_{0,75}W_{0,25})$ O_3	1 400 1 400	6 24	$a = 5,614$ $c = 7,972$	2	7,21	7,32
La $(Ni_{0,75}W_{0,25})$ O_3	1 400 1 500	6 24	$a = 7,924$	4	7,19	7,39
La $(Co_{0,75}Re_{0,25})$ O_3	1 000 1 200	6 6	$a = 7,928$	4	7,22	7,34
La $(Ni_{0,75}Re_{0,25})$ O_3	1 000 1 200	6 6	$a = 7,909$	4	7,36	7,45

le composé La $(Fe_{0,75}W_{0,25})$ O_3 n'a jamais pu être obtenu parfaitement pur. Par ailleurs nous ne sommes pas parvenu à isoler le composé La $(Fe_{0,75}Re_{0,25})$ O_3. Nous obtenons invariablement la pérovskite $LaFeO_3$ mélangée à du rhénium métallique. L'un d'entre nous ([3]) avait rencontré le même phénomène lors de la préparation de la pérovskite La $(Fe_{0,5}Re_{0,5})$ O_3.

Pour tous ces composés, la grande différence de charge entre les cations présents dans les sites octaédriques, permet d'écarter dès l'abord une structure totalement désordonnée. Par contre, seule une étude radiocristallographique peut nous permettre de trancher en faveur de l'une des structures ordonnées.

Leurs diffractogrammes X sont tous semblables : ils sont caractéristiques d'une maille pérovskite ordonnée de type II (empilement ABCABC...) de symétrie cubique ou quadratique. Le tableau I consigne leurs données cristallographiques ainsi que leurs masses volumiques expérimentales et calculées.

Dans tous ces diffractogrammes, et principalement pour les pérovskites renfermant du molybdène, les raies d'ordre (*hkl* impairs par exemple pour les composés cubiques) sont assez faibles. Ceci peut être attribué au fait que la structure pérovskite ordonnée de type II, qui présente un classement des sites (B) et (B′), ne fait apparaître qu'un ordre partiel entre les cations B et B′, le site (B′) étant occupé statistiquement par deux cations différents. De plus, pour les composés au molybdène, le faible écart entre les facteurs de diffusion des atomes B et B′ accentue ce phénomène et explique la faiblesse particulière des raies de surstructure.

Afin de vérifier notre hypothèse (pérovskite ordonnée de type II), nous avons effectué un calcul d'intensité, à partir des diagrammes de poudre, pour les composés de symétrie cubique, en situant les atomes dans les positions suivantes :

4 B	en (*a*) :	0, 0, 0
2 B+2 B′	en (*b*) :	1/2, 1/2, 1/2
8 A (La^{3+})	en (*c*) :	1/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 3/4
24 $O^=$	en (*e*) :	$x, 0, 0$; $0, x, 0$; $0, 0, x$; $\bar{x}, 0, 0$; $0, \bar{x}, 0$; $0, 0, \bar{x}$

du groupe d'espace F *m* 3 *m* (origine au centre *m* 3 *m*).

La faible valeur du facteur de confiance R (tableau II) ajoutée à l'excellent accord entre les intensités expérimentales et calculées, y compris pour les raies de surstructure, vient à l'appui de notre hypothèse précédente quant à la répartition des cations dans les sites octaédriques.

TABLEAU II

Composés	*x*	B (Å²)	R %
La $(Ni_{0,75}Mo_{0,25})$ O_3..........	0,25	2,3	7,2
La $(Ni_{0,75}W_{0,25})$ O_3...........	0,25	2,8	4,6
La $(Co_{0,75}Re_{0,25})$ O_3...........	0,25	2,7	4,4
La $(Ni_{0,75}Re_{0,25})$ O_3...........	0,25	2,4	4,1

Nous avons par ailleurs vérifié que les raies de surstructure caractéristiques des mailles cubique (type III) ou hexagonale (type IV) auraient une intensité suffisante pour être décellées avec les moyens d'investigation dont nous disposons.

Nous nous attachons actuellement à l'élaboration de monocristaux de ces composés en vue d'une étude cristallographique approfondie.

(*) Séance du 18 mars 1974.

(1) F. Galasso et J. Pinto, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 255.
(2) L. Katz et R. Ward, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 207.
(3) G. Baud, *Thèse de Doctorat d'État*, Clermont-Ferrand, 1969.

Laboratoire de Chimie minérale II,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
B. P. n° 45,
63170 *Aubière.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure de dérivés formylés de quelques cétones terpéniques.* Note (*) de MM. **Claude Metge**, **Patrick Cuillier** et **Charles Bertrand**, présentée par M. Georges Champetier.

A partir de cinq cétones terpéniques nous avons préparé des aldo-énols dont la configuration et la conformation ont été déterminées par RMN. Deux de ces cétones ont conduit, après épimérisation, au même dérivé. L'augmentation de l'encombrement en β du C=0 a permis d'obtenir deux isomères dont l'un a subi un modification conformationnelle.

Les dérivés formylés des cinq cétones (*fig.* 1) : (1 R, 4 S)-(−)-*p*-menthanone-3 (I) [(1), (2)], (1 R, 4 R)-(+)-iso-*p*-menthanone-3 (II) (3); (1 R, 4 R)-(+)-méthyl-4-iso-*p*-menthanone-3 (III) (3); (1 S, 4 S)-(−)-*p*-menthanone-2 (IV) [(4), (5)], (1 R, 4 R)-(+)-*p*-menthène-8-one-2 (V) ont été obtenus par action du formiate d'isoamyle sur le dérivé sodé de la cétone.

Fig. 1

FORME ALDO-ÉNOLIQUE. — Bessière-Chrétien et Grison (6) proposent pour des dérivés formylés de bicycloheptanones la structure hydroxyméthylénique C (*fig.* 2). Rupe propose pour les dérivés de I (2) et IV (5) une structure analogue. Or, comme en témoigne notre étude spectrale, la forme aldo-énolique B est prédominante pour les dérivés de I et IV comme pour ceux de II, III et V.

Fig. 2

Les spectres infrarouge (7) et ultraviolet (tableau I) montrent une structure énolique chélatée tandis que les spectres de RMN, tout en confirmant l'attaque sur le méthylène en α du C=O, permettent de dire que le pourcentage de forme énolique est $\geq 99\ \%$ (8). D'autre part, le déplacement chimique du proton lié au carbone 11 (tableau II) permet de calculer le pourcentage des formes aldo-énolique B et hydroxyméthylénique C en utilisant une formule proposée par Garbisch (9).

TABLEAU I

		É (°C/mmHg)	$[\alpha]_D^{20}$ (°)	Infrarouge (CCl_4) ν (C=O) (cm⁻¹)	Infrarouge (CCl_4) ν (C=C) (cm⁻¹)	Ultraviolet (dioxanne) λ_{max} (nm)	Ultraviolet (dioxanne) ε
(+)-formyl-2-*p*-menthanone-3........	I′	117/13	+57,5 ([a])	1 625	1 575	295	16 000
(−)-formyl-2-méthyl-4-iso-*p*-menthanone-3.......	III′	95/3	−15 ([b])	1 630	1 580	296	9 500
(+)-formyl-3-*p*-menthanone-2........	IV′	116/14	+ 8,5 ([b])	1 632	1 581	292	7 200
(+)-formyl-3-*p*-menthène-8-one-2.............	V′	115/14	+28 ([a])	1 635	1 585	293	8 100

([a]) Hexane; ([b]) Dioxanne.

TABLEAU II

Produits	% Isomère	% B	% C	Résonance magnétique nucléaire, δ (10^{-6}) CCl_4 — H_{11} (*s*)	H énol.	Me en 1 (*d*)	J (*)	Me_9 et Me_{10}		J (*)		H_{10}	Me en 4 (*s*)
I′.....	100	78	22	8,65	14,4	1,11	7	1 (*d*)	0,85 (*d*)	7	7	–	
III′....	100	80	20	8,72	14,5	1,14	7	0,92 (*d*)	0,85 (*d*)	7	7	–	1,14
IV'_a....	64	77	23	8,63	14,7	1,21	7	0,96 (*d*)	0,93 (*d*)	7	6,5	–	–
IV'_b....	36	73	27	8,53	14,7	1,20	6	0,96 (*d*)	0,87 (*d*)	5,5	6	–	–
V'_a....	61	76	24	8,60	14,3	1,20	7	1,80 (*s*)		–		4,93	–
V'_b....	39	72	28	8,50	14,3	1,20	6	1,74 (*s*)		–		4,68	–

(*) Constante de couplage apparente, J (CH_3—CH) (Hz).

La prédominance de la forme aldo-énolique B étant nettement démontrée, nous allons préciser la configuration, la conformation et l'influence du substituant en β du C=O pour les divers composés formylés.

DÉTERMINATION DE LA CONFIGURATION ET DE LA CONFORMATION. — *Dérivé formylé* (I) *de la* (1 R, 4 S)-(−)-*p-menthanone*-3 *et de la* (1 R, 4 R)-(+)-*iso-p-menthanone*-3. — Les cétones I et II, qui ne diffèrent que par la configuration du carbone 4, ont conduit au même dérivé formylé (vérifié par CPV, RMN et pouvoir rotatoire). L'épimérisation du carbone 4 est responsable de l'identité des produits issus de I et de II. Pour savoir quelle cétone a subi l'épimérisation, nous avons fait appel à un composé disubstitué en 4 (III′).

Dérivé formylé de la (1 R, 4 R)-(+)-*méthyl*-4-*iso-p-menthanone*-3 (III′). Quand on passe de III à III′, la configuration du carbone 4, qui ne possède plus d'hydrogène, ne varie pas. En effet les déplacements chimiques du méthyle en 1 et du méthyle en 4 sont les mêmes ($1,12.10^{-6}$), montrant ainsi que ces deux radicaux ont la même position par rapport au système conjugué.

Cette position doit être équatoriale puisque les méthyles sont déplacés à champ faible par rapport à III; nous verrons à propos des dérivés de IV qu'un substituant axial est déplacé à champ fort. Le fait que les positions de ces méthyles n'aient pas varié nous

indique que III′ a conservé la conformation de III et correspond à la (1 R, 4 R)-(−)-formyl-2-méthyl-4-iso-*p*-menthanone-3 (*fig.* 3).

Structure de I′. — Comparons en RMN, I′ et III′ :

— Les déplacements chimiques des méthyles en 1 sont analogues : le méthyle en 1 est donc pseudo-équatorial dans I′.

— Les déplacements chimiques de l'un des méthyles de l'isopropyle sont différents (1 et $0{,}9.10^{-6}$) : la configuration du carbone 4 est donc différente dans I′ et III′; ceci implique l'isopropyle pseudo-équatorial dans I′ puisque pseudo-axial dans III′.

Ainsi le produit I′ ayant le méthyle en 1 et l'isopropyle en 4 pseudo-équatoriaux a conservé la conformation initiale commune à I ou II; il correspond à la (1 R, 4 S)-(+)-formyl-2-*p*-menthanone-3 (*fig.* 3). Donc quand on prépare le dérivé de II, il y a épimérisation du carbone 4. Cette transformation, conduisant au dérivé le plus stable, a pu se faire par l'intermédiaire du sel de sodium de la forme énolique.

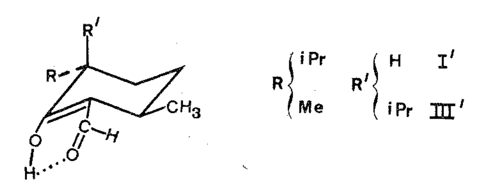


Fig. 3

Dérivés formylés de la (1 S, 4 S)-(−)-*p-menthanone*-2 (IV'_a *et* IV'_b). — Par CPV (colonne cyanosilicone) du dérivé formylé issu de IV, nous décelons deux substances IV'_a (64 %) et IV'_b (36 %). De même en RMN deux signaux correspondant à 1 proton (H_B et H_C, *fig.* 2), apparaissent à 8,63 et $8{,}53.10^{-6}$; leurs intégrations confirment les pourcentages précédents. Après séparation chromatographique nous avons pu conclure à l'obtention de deux isomères (composition centésimale et spectre infrarouge identiques). Le spectre RMN de chacun d'eux présente pour les protons H_B et H_C un seul signal à champ faible : $8{,}63.10^{-6}$ pour IV'_a et $8{,}53.10^{-6}$ pour IV'_b. De plus un des méthyles de l'isopropyle apparaît à $0{,}93.10^{-6}$ (IV'_a) et $0{,}87.10^{-6}$ (IV'_b) tandis que pour le méthyle en 1 le déplacement chimique est le même (tableau II).

Pour préciser la configuration du carbone 4 comparons IV'_a et IV : les déplacements chimiques des méthyles de l'isopropyle sont identiques. Donc dans IV'_a l'isopropyle est dans une position similaire, c'est-à-dire pseudo-équatorial; trop éloigné du système conjugué, il ne subit pas son influence. Par contre dans IV'_b l'isopropyle doit être pseudo-axial; en effet dans cette position, l'un des méthyles de l'isopropyle, situé au dessus du système conjugué, est déplacé vers les champs forts. Une épimérisation directe du carbone 4 étant dans ce cas peu probable, nous devons envisager deux étapes :

1° passage du méthyle en 1 de la position équatoriale à la position axiale;

2° inversion de la conformation amenant l'isopropyle pseudo-axial et le méthyle en 1 pseudo-équatorial (*fig.* 4).

Comme le méthyle en 1 doit avoir la même position dans IV'_a et IV'_b (RMN), nous pouvons dire que IV'_a a conservé la conformation initiale avec le méthyle et l'isopropyle

pseudo-équatoriaux; IV'_a correspond à la (1 S, 4 R)-formyl-3-*p*-menthanone-2 et IV'_b à la (1 R, 4 R)-formyl-3-iso-*p*-menthanone-2.

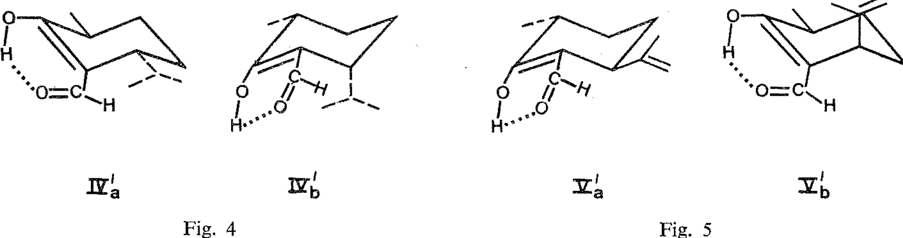


Fig. 4 Fig. 5

Pour compléter notre étude, nous avons choisi une cétone ayant un environnement voisin de IV mais de configuration et conformation inverses.

Dérivés formylés de la (1 R, 4 R)-(+)-*p-menthène*-8-*one*-2 (V'_a *et* V'_b). — L'étude structurale des deux isomères nous a conduits aux mêmes résultats que pour les dérivés de IV (tableau II). V'_a correspond à la (1 R, 4 S)-formyl-3-*p*-menthène-8-one-2. V'_b correspond à la (1 S, 4 S)-formyl-3-iso-*p*-menthène-8-one-2 (*fig.* 5).

Ainsi, les groupements alcoyle en β du C=O semblent influer, par leur encombrement, sur le nombre d'isomères obtenus : un méthyle en β entraîne la formation d'un seul dérivé formylé, un isopropyle ou un isopropylidène en β entraîne la formation de deux dérivés formylés.

Signalons enfin l'évolution des isomères IV'_a et IV'_b d'une part et V'_a et V'_b d'autre part. Dans les deux cas, il y a interconversion des isomères, comme le montre l'identité des spectres de RMN des produits évolués et du mélange avant séparation.

Dans le but de préciser le mécanisme de cette évolution, qui fait probablement intervenir le proton en 1, nous nous proposons d'étudier d'autres dérivés formylés de cétones de type IV et V substituées en 1 par un groupement alcoyle.

(*) Séance du 18 mars 1974.

(1) A. S. Hussey et R. H. Baker, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 1434.
(2) H. Rupe et A. W. Gubler, *Helv. Chim. Acta*, 9, 1926, p. 582.
(3) C. Metge et C. Bertrand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (B), 1973, p. 1049.
(4) L. F. Godunova, E. I. Klabunovskii, A. A. Balandin, E. A. Ogeret et I. A. Rubtsov, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR*, Ser. Khim, 1968, p. 1593.
(5) H. Rupe et K. Schafer, *Helv. Chim. Acta*, 11, 1928, p. 463.
(6) Y. Bessière-Chrétien et C. Grison, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3103.
(7) L. J. Bellamy, *The Infra Red Spectra of Complex Molecules*, Methuen, London, 1958, p. 142.
(8) L. Bardou, J. Elguero et R. Jacquier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 289.
(9) E. W. Garbisch Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1696.

Laboratoire de Chimie des Terpènes,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Quelques dérivés de substitution de la théophylline en 7 et 8.* Note (*) de M. **Albert Lespagnol** et Mlle **Christine Van Aerde** (1), présentée par M. Jean Roche.

Dans le but d'accentuer certaines propriétés de la théophylline, nous avons greffé, en position 8, sur cette molécule, des structures aminées possédant elles-mêmes des activités thérapeutiques.

La première série de dérivés obtenus résulte du greffage de radicaux étant habituellement le support d'une activité antihistaminique : amines phénothiaziniques (dérivés I, II, III et IV), phénoxyéthylamine (V), méthyl-1 pipérazine (VI, VII, VIII). Les amines phénothiaziniques sont préparées en deux étapes : réaction de cyanoéthylation réalisée sur la phénothiazine (substituée ou non en position 3) et réduction du nitrile obtenu par l'hydrure double de lithium-aluminium.

Dans une deuxième série, nous avons condensé sur la théophylline des amines de poids moléculaire assez élevé et dont certaines sont déjà signalées comme possédant des propriétés de type antispasmodique; nous avons ainsi greffé la benzhydrylamine (IX), la dibenzylamine (X) et la benzylphénéthylamine (XI). Des essais réalisés pour greffer la diphényléthanolamine n'ont pas abouti au résultat escompté.

Les composés I, II, III, IV, VI, IX, X, XI sont préparés par réaction de condensation sans solvant entre l'amine correspondante et la bromo-8 théophylline (2) : un mélange de bromo-8 théophylline (0,1 mole) et de l'amine (0,2 mole) est chauffé sous agitation pendant 1 h à une température variant selon les cas de 180 à 210°C; après élimination du bromhydrate d'amine et recristallisation, on obtient le produit de condensation dont les résultats d'analyse élémentaire correspondent à la formule attendue. Dans le cas du dérivé V la condensation s'effectue en présence de triéthylamine.

Seuls les dérivés méthylpipéraziniques (VI, VII, VIII) sont solubles dans l'eau. Nous avons tenté de solubiliser les autres composés par introduction d'un radical solubilisant (radical acétique, par exemple) sur le noyau théophyllinique, en position 7. Mais jusqu'à présent nos essais n'ont abouti qu'à l'obtention de dérivés possédant en 7 un radical carbéthoxyméthyle. C'est ainsi que, par condensation de la carbéthoxyméthyl-7 bromo-8 théophylline (3) avec la méthyl-1 pipérazine en milieu acétonique nous avons obtenu le dérivé XII (soluble dans l'eau). Quant aux composés XIII et XIV, ils sont obtenus avec la benzhydrylamine, la réaction s'effectuant respectivement en milieu éthanolique ou sans solvant. Ils sont insolubles dans l'eau.

C'est fortuitement que nous avons obtenu, par ébullition d'une solution de bromo-8 théophylline dans la pyridine, un dérivé de structure chimique particulière. L'étude

Forme ylide (rouge)

Forme hydratée (jaune)

TABLEAU

(Structure : 1,3-diméthylxanthine substituée en 7 par R et en 8 par R' : H_3C–N, O, N–R, R', N, O, N–CH_3)

R	R'		point de fusion	rendement
H	$-NH-CH_2-CH_2-CH_2-N$ (phénothiazine substituée par R''), R'' = H	I	165°-167°C	73%
H	idem, R'' = Cl	II	218°-220°C	70%
H	idem, R'' = CF_3	III	230°-232°C	90%
H	idem, R'' = OCH_3	IV	202°C	54%
H	$-NH-CH_2-CH_2-O-C_6H_5$	V	245°C	65%
H	$-N$ (pipérazine) $N-CH_3$	VI*	310-313°C	76%
H	$-N$ (pipérazine) $N-CH_3$, HCl	VII*	290-292°C	75%
H	$-N$ (pipérazine) $N-CH_3$, ICH_3	VIII*	335°C	99%
H	$-NH-CH(C_6H_5)_2$	IX	273-275°C	65%
H	$-N(CH_2-C_6H_5)_2$	X	250-251°C	70%
H	$-N(CH_2-C_6H_5)(CH_2-CH_2-C_6H_5)$	XI	257-259°C	64%
$-CH_2-COOC_2H_5$	$-N$ (pipérazine) $N-CH_3$	XII*	133°C	55%
$-CH_2-COOC_2H_5$	$-NH-CH(C_6H_5)_2$	XIII	230-231°C	57%
$-CH_2-CO-NH-CH(C_6H_5)_2$	$-NH-CH(C_6H_5)_2$	XIV	250-252°C	60%

(* *Produits solubles dans l'eau*)

en résonance magnétique nucléaire confirme les résultats de l'analyse élémentaire selon laquelle ce dérivé pourrait se présenter sous deux formes : une forme hydratée (jaune) et une forme ylide (rouge); le passage de l'une à l'autre forme est réversible. Ce produit est très soluble dans l'eau. De nombreux ylides ont déjà été décrits dans la littérature à

propos de la pyridine (4). Ils sont généralement très colorés et, comme dans le cas du composé que nous avons synthétisé, la répartition des charges semble jouer un rôle important dans le phénomène de la coloration.

L'étude pharmacodynamique de certains de ces dérivés a été ébauchée. Elle sera publiée dans un périodique spécialisé si des particularités intéressantes sont constatées.

(*) Séance du 18 février 1974.

(1) Chr. Van Aerde, *Thèse Doct. Pharm.* (*État*), Lille, 1973, n° 396.
(2) A. Lespagnol et A. Gaumeton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 253-255.
(3) R. Zelnick, M. Pesson et M. Polonovski, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1956, p. 888-892.
(4) E. N. Swaw, *Heterocyclic Compounds. Pyridine and its Derivatives*, Part. 2 (E. Klingsberg Ed.), Interscience Publishers, New York, 1961, p. 1-80.

Travail du Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté de Pharmacie,
rue du Professeur-Laguesse,
59000 *Lille.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydroxy-2 butène-2 olides-4 : Nouvelle voie d'accès et propriétés.* Note (*) de Mlle **Joëlle Paris**, MM. **Marc Payard** et **Pierre-Jean Bargnoux**, présentée par M. Henri Normant.

Une synthèse en milieu acide permet d'améliorer très sensiblement les rendements de préparation d'hydroxy-2 butène-2 olides-4. Les réactions d'estérification et d'éthérification appliquées à l'hydroxyle énolique sont décrites.

Lors d'une Note précédente (1), nous avions étudié la structure et la réactivité d'esters aroyl-pyruviques qui nous ont permis d'accéder à des hydroxy-2 butène-2 olides-4. Dans la présente Note, nous décrivons une nouvelle méthode de préparation de ces molécules et les propriétés dues au groupement hydroxyle en 2.

Les produits étudiés sont les suivants :

1

R = X–C₆H₃(Y)– : **1a** X = H ; Y = H ; **1b** X = Cl ; Y = H ; **1c** X = H ; Y = OH

R = thiényl-2 : **1d**

R = benzofuryl-2 : **1e**

PRÉPARATION. — Nous avions décrit antérieurement [(2), (3)] une synthèse selon le schéma suivant :

$$R{-}CO{-}CH_3 + \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{CH_3ONa} R{-}CO{-}CH{=}C(ONa){-}COOCH_3$$

$$\xrightarrow[(pH=8)]{CH_2O} R{-}CO{-}C(CH_2OH){=}C(ONa){-}COOCH_3 \xrightarrow{H^{\oplus}} 1$$

Dans ces conditions le rendement global, calculé à partir de l'acétophénone, ne dépasse jamais 50 %. Cette valeur assez faible peut être imputable à une réaction de rétro-Claisen aux dépens de l'énolate, survenant au cours de la réaction d'hydroxyméthylation en milieu alcalin. Devant ces résultats nous avons été conduits à envisager une méthode de préparation en milieu acide utilisant l'énol libre; celui-ci peut en effet être isolé à l'état pur avec des rendements quantitatifs (4). L'agent réactionnel peut être, soit un générateur de formal-

déhyde tel le méthylal, soit le formol lui-même, en milieu chlorhydrique. En utilisant de telles conditions opératoires, les rendements de préparation des buténolides s'élèvent jusqu'à 80 % (à partir des acétophénones). Cependant, la méthode ne peut s'appliquer à la préparation du dérivé **1** *c*; en effet, l'énol correspondant, traité par l'acide chlorhydrique à chaud, se cyclise très facilement en benzopyrone 1-4.

Nous avons tenté de préciser le déroulement de la réaction en faisant varier la température. La lactone est obtenue lorsque le mélange réactionnel est chauffé; si la réaction est conduite à froid, plusieurs expériences nous ont permis d'isoler un produit non lactonisé. Cet intermédiaire, par simple chauffage, se cyclise très aisément. Il est très hygroscopique et peu stable; une étude spectroscopique est en faveur d'un produit hydroxyméthylé. Le spectre infrarouge met en évidence la disparition de la chélation interne observée pour les esters énol-pyruviques. L'existence de plusieurs possibilités de liaisons intramoléculaires se traduit sur les spectres infrarouges par une diminution des phénomènes de chélation; la bande du carbonyle s'élève alors de 1 600 à 1 650 cm^{-1}, comme cela a pu être observé dans une série voisine ([5]).

R
CH_2OH
O
H
O
$COOCH_3$

H
O
O
R
CH_2
H
O
$COOCH_3$

Propriétés du groupement OH. — Les hydroxy-2 buténolides **1** ont été soumis à des réactions d'estérification et d'éthérification.

— L'estérification est conduite dans l'anhydride acétique en présence de quantités catalytiques d'acide sulfurique. Nous avons ainsi préparé les dérivés **2** :

R
O
O
CH_3—C—O
O
O
2

R = X — (phényle) — { 2a : X = H ; 2b : X = Cl
R = (thiényle-2) 2c
R = (benzofuryle-2) 2d

Les rendements sont de l'ordre de 70 %.

Les principales modifications par rapport aux hydroxybuténolides de départ se traduisent en spectroscopie infrarouge par le déplacement de la vibration ν (C=O) du carbonyle cétonique vers les longueurs d'onde plus élevées, et l'apparition d'un pic ester vers 1 780 cm^{-1}. On observe la disparition de la chélation intramoléculaire existant dans l'énol libre.

Les principales données de la spectroscopie de RMN, rassemblées dans le tableau I, confirment l'estérification : disparition du pic de l'OH énolique et apparition d'un singulet d'intensité 3.

TABLEAU I

N°	$\delta \times 10^{-6}$ (*) CH$_2$	CH$_3$
2 *a*	5,16	2,00
2 *b*	5,17	2,10
2 *c*	5,14	2,20
2 *d*	5,39	2,24

(*) Spectres réalisés dans $CDCl_3$. Appareil « Varian » A 60, référence interne tétraméthylsilane.

— L'éthérification des lactones **1** est réalisée à l'aide d'une solution éthérée de diazométhane; nous obtenons les éthers **3** avec des rendements quantitatifs.

R

O

CH$_3$O

O

O

3

R = X —[phényle]— Y

3a : X=H Y=H
3b : X=Cl Y=H
3c : X=H Y=OH

R = [thiényl-2] S **3d**

R = [benzofuryl-2] O **3e**

Les spectres infrarouges montrent la disparition des bandes OH. Sur les spectres de RMN on note l'apparition d'un singulet vers 4.10^{-6}, d'intensité 3, dont sont responsables les protons méthyliques.

TABLEAU II

N°	$\delta \times 10^{-6}$ (*) CH$_2$	CH$_3$
3 *a*	4,86	3,94
3 *b*	4,93	4,03
3 *c*	5,02	4,00
3 *d*	4,94	4,04
3 *e*	5,27	4,14

(*) Spectres réalisés dans $CDCl_3$. Appareil « Varian » A 60; référence interne tétraméthylsilane.

Le produit **3** *c* résulte de l'éthérification du dérivé **1** *c* qui possède une fonction phénol et une fonction énol.

Dans les conditions opératoires utilisées, le diazométhane ne réagit pas avec la fonction phénol.

La spectroscopie de RMN nous en donne une preuve. Le signal des protons méthyléniques de la lactone subit un glissement vers les champs forts ($\Delta\delta \# 0,25$ ppm par rapport à la lactone de départ), identique à celui des autres dérivés. Le massif aromatique n'est pas modifié. Ce résultat peut s'expliquer par la différence d'acidité des protons énoliques et phénoliques. Le proton de la fonction énol, plus acide, (pK. 7,8) réagit plus facilement avec le diazométhane ([6]).

D'autre part, nous n'avons pas observé d'addition sur la double liaison, ni sur le carbonyle; la pureté des produits obtenus a été vérifiée par chromatographie.

Travail réalisé dans le cadre du Contrat de Recherche Libre n° 71.1.186.9 de l'I. N. S. E. R. M.

(*) Séance du 4 mars 1974.

([1]) P. J. Bargnoux, J. Paris et J. Couquelet, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1041.
([2]) J. Couquelet et P. Tronche, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2015.
([3]) G. Durantin, J. B. Boyer, J. Couquelet et P. Bastide, *Chim. thér.*, 7, 1972, p. 472.
([4]) P. J. Bargnoux, *Thèse Doctorat Pharmacie* (*Université*), Clermont-Ferrand, 1973.
([5]) M. Payard, *Thèse Doctorat Pharmacie* (*État*), Clermont-Ferrand, 1974.
([6]) *The Chemistry of the ether linkage*, Patai Éd., 1967, p. 478.

Laboratoire de Pharmacie chimique,
Faculté de Pharmacie,
28, *place Henri-Dunant,*
63001 *Clermont-Ferrand-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de cétones α-acétyléniques via la réaction de Wittig*. Note (*) de MM. **Alain Gorgues** et **André Le Coq**, présentée par M. Henri Normant.

Les cétones $R-CH=CX-CO-CH_3$ obtenues par réaction de Wittig entre des aldéhydes et les halogénocétophosphorannes $(C_6H_5)_3P=CX-CO-CH_3$, sont déshydrohalogénées directement, avec de bons rendements, en cétones α-acétyléniques $R-C\equiv C-CO-CH_3$ par action d'un léger excès d'hydroxyde de benzyltriméthylammonium en solution organique. L'étude porte sur la déshydrohalogénation des cétones pour lesquelles $R = C_6H_5-C\equiv C$, p-$NO_2-C_6H_4$, $CCl_2=CH$, $CCl_2=CCl$, $CBr_2=CCl$ avec X = Br ou I et $R = CCl_2=CBr$ avec X = Br.

Nous avons récemment préconisé l'emploi d'un hydroxyde d'ammonium quaternaire (triton B) en solution organique comme agent de déshydrohalogénation des dérivés halogénés en composés acétyléniques [1]. Nous avons pu généraliser cette méthode à la préparation des cétones α-acétyléniques par déshydrohalogénation des cétones α-halogéno-vinylées correspondantes obtenues par action d'halogénocétophosphorannes sur des aldéhydes

$$R-CHO+(C_6H_5)_3P=CX-CO-CH_3 \longrightarrow R-CH=CX-CO-CH_3 \xrightarrow{-HX} R-C\equiv C-CO-CH_3.$$

La possibilité de cette déshydrohalogénation *directe* est particulièrement intéressante étant donné que, à l'exception de quelques cas particuliers [2], cette réaction ne pouvait jusqu'ici être réalisée dans de bonnes conditions par suite de la coupure très facile des cétones α-acétyléniques en milieu basique [3] :

$$R-CH=CX-CO-R' \xrightarrow{OH^-} [R-C\equiv C-CO-R'] \xrightarrow{OH^-} R-C\equiv C-H+R'CO_2^-$$

et c'est probablement la raison pour laquelle les cétones $R-C\equiv C-CO-R'$ sont généralement préparées à partir d'un acétylénique vrai $R-C\equiv C-H$ [4] (dérivés cuivreux ou magnésiens) dont la stabilité et la facilité de préparation dépendent de R.

La méthode que nous décrivons ne présente évidemment un intérêt pratique que si le premier stade, la condensation de l'ylure avec l'aldéhyde, se fait avec de bons rendements : c'est le cas par exemple lorsqu'on utilise les halogénoacroléines, le p-nitrobenzaldéhyde et l'aldéhyde phénylpropargylique.

1. PHOSPHORANNES $(C_6H_5)_3\,P=CX-CO-CH_3$ (X = Br, I). — Ils ont été préparés antérieurement [5] à partir de l'acétylméthylène triphénylphosphoranne :

$$(C_6H_5)_3P=CH-CO-CH_3 \xrightarrow[\text{ou Br I (CHCl}_3)]{Br_2\,(CCl_4)} (C_6H_5)_3\overset{+}{P}-CHX-CO-CH_3,\ X^- \xrightarrow[(EtOH)]{EtONa} (C_6H_5)_3P=CX-CO-CH_3.$$

Il est plus pratique de les préparer par addition directe à 0°, d'iode ou de brome à une solution de $(C_6H_5)_3P=CH-CO-CH_3$ dans $CHCl_3$ en présence d'un léger excès de triéthylamine comme l'a montré Märkl [6] dans le cas de X = Br.

X = I, Rdt 88 %; solide jaune, photosensible; F_{inst} 195-200° (déc.), litt. ([5]), F 146-147°. RMN (sol. $CDCl_3$, réf. int. TMS) $\delta_{CH_3} = 2{,}43.10^{-6}$.

2. Préparation et propriétés de $R—CH{=}CX—CO—CH_3$. — La préparation de ces cétones par condensation ylure-aldéhyde a été réalisée de façon classique. La cétone brute (mélange d'isomères géométriques où l'isomère E est toujours en faible proportion d'après les spectres de RMN et l'examen en chromatographie) est purifiée par distillation, recristallisation ou chromatographie.

Le tableau I rassemble nos résultats et les caractéristiques des produits obtenus.

Tableau I

$R-CH{=}CX-CO-CH_3$

X	R	Rdt (%)	F (solv.) É (°C/mmHg)	Infrarouge (cm^{-1}) ([a]) $\nu_{C=O}$	RMN (10^{-6}) ([a]) (TMS réf. int.) $\delta_{CH=CX}$	δ_{CH_3}
Br	$C_6H_5-C{\equiv}C$	74	F 80 ([d])	1 695	([b])	2,35
I	$C_6H_5-C{\equiv}C$	64	F 91-92 ([d])	1 682	([b])	2,56
Br	*p*-$NO_2-C_6H_4$	80	F 121 (EtOH) ([c])	1 692	8,17	2,65
I	*p*-$NO_2-C_6H_4$	61,5	F 120-121 (EtOH)	1 687	8,15	2,71
Br	$CCl_2{=}CH$	74,5	$É_{0,2}$ 65-66	1 690	7,68	2,46
I	$CCl_2{=}CH$	57,5	F 41,5-43 ([d])	1 690	7,56	2,55
Br	$CCl_2{=}CCl$	80	$É_{0,2}$ 76-77 ([e])	1 704	7,68	2,51
I	$CCl_2{=}CCl$	46,5	F 56-58 ([d])	1 695	7,71	2,58
Br	$CBr_2{=}CCl$	68	F 37-39 (EtOH)	1 705	7,58	2,52
I	$CBr_2{=}CCl$	44	F 69-70,5 ([d])	1 698	7,60	2,58
Br	$CCl_2{=}CBr$	56	$É_{0,5}$ 94-96	1 704	7,58	2,52

([a]) Spectres dans CCl_4 sauf pour R = $C_6H_5-C{\equiv}C$ (X = I) et *p*-$NO_2-C_6H_4$ ($CHCl_3$ et $CDCl_3$).
([b]) Signal confondu dans celui des protons aromatiques.
([c]) Litt. ([5]), F 96-97°, solvant de recristallisation non mentionné.
([d]) Solvant de recristallisation : CCl_4 + hexane.
([e]) Litt. ([6]), cétone non isolée, Rdt dinitro-2.4 phénylhydrazone : 59 %, F 152-154°.

La comparaison des valeurs des déplacements chimiques du proton éthylénique observées et calculées selon ([7]) ne permet pas toujours d'attribuer avec certitude une configuration Z ou E aux isomères isolés. La configuration Z peut toutefois être retenue étant donné que l'on constate que c'est l'isomère prépondérant qui est le plus facilement déshydrohalogéné (*trans*-élimination) lorsque l'on fait réagir le triton B sur une cétone brute.

3. Déshydrohalogénation par le triton B. — Comme nous l'avons déjà signalé les cétones α-acétyléniques n'étaient guère préparées jusqu'ici par déshydrohalogénation directe; une exception concerne quatre cétones diarylées préparées par Bickel ([2]) en utilisant la potasse *hydroacétonique*

$$Ar-CH{=}CBr-CO-Ar' \xrightarrow[\text{puis } H^+]{KOH} Ar-C{\equiv}C-CO-Ar' + (Ar-C{\equiv}CH + Ar'-CO_2H).$$

L'application de cette méthode à nos cétones conduit toujours à un mélange de composés duquel il n'a été possible d'isoler la cétone attendue qu'avec des rendements médiocres (35 % par exemple dans le cas de $CCl_2{=}CCl-CH{=}CI-CO-CH_3$). La

déshydrohalogénation à l'aide du triton B en solution organique permet par contre d'obtenir ces cétones avec de bons rendements. Le tableau II précise les conditions optimales pour chaque cétone; la réaction est très rapide, même à basse température, et il est nécessaire de ne pas accroître le temps de réaction pour éviter l'apparition de réactions secondaires entraînant une diminution notable du rendement. De façon générale, les rendements sont plus élevés pour X = I que pour X = Br.

TABLEAU II

$$R{-}CH{=}CX{-}CO{-}CH_3 \xrightarrow{\text{triton B}} R{-}C{\equiv}C{-}CO{-}CH_3$$

Conditions pour 2 millimoles *de cétone de départ*

R	X	Rdt (%)	Triton B (excès) (%)	Temps de réaction (mn)	Température (°C)
$C_6H_5{-}C{\equiv}C$	Br	60	25	5	−30
$C_6H_5{-}C{\equiv}C$	I	64	15	2	−30
p-$NO_2{-}C_6H_4$	Br	55	50	2	−25
p-$NO_2{-}C_6H_4$	I	77	40	5	−20
$CCl_2{=}CCl$	Br	41	40	1	−10
$CCl_2{=}CCl$	I	63	40	5	−30
$CBr_2{=}CCl$	Br	51	25	1	−10
$CBr_2{=}CCl$	I	70	40	3	−30
$CCl_2{=}CBr$	Br	31	40	1	−10

TABLEAU III

$$R{-}C{\equiv}C{-}CO{-}CH_3$$

R	F (solv.) (°C)	Infrarouge (cm^{-1}) ([a]) $\bar{\nu}_{C\equiv C}$	$\bar{\nu}_{C=O}$	RMN (10^{-6}) ([a]) (TMS réf. int.) δ_{CH_3}
$C_6H_5{-}C{\equiv}C$ ([8])	45-47 (pentane)	2 147 / 2 215	1 680	2,33
p-$NO_2{-}C_6H_4$	120-121 (subl.)	2 216	1 675	2,51
$CCl_2{=}CCl$	([b])	2 192	1 692	2,39
$CCl_2{=}CBr$	25-28 (pentane)	2 190	1 689	2,38
$CBr_2{=}CCl$	29-31 (pentane)	2 197	1 690	2,38

([a]) Spectres dans CCl_4 sauf pour R = p-$NO_2C_6H_4$ ($CHCl_3$ et $CDCl_3$).
([b]) Liquide instable, 2.4-DNP, F_{inst} (EtOH) : 134°.

Toutes les déshydrohalogénations ont été effectuées en utilisant une solution de triton B dans un mélange $CH_2Cl_2-C_6H_6$. On ajoute environ 30 cm^3 de benzène à la solution commerciale méthanolique à 40 % de triton B et concentre de moitié, sous vide, de façon à éliminer le méthanol. On dissout, en dessous de 0°, le triton B par addition de 30 cm^3 de dichlorométhane. Cette solution (qui doit être préparée au moment de l'emploi

en raison de la déchlorhydratation lente que subit CH_2Cl_2) est ajoutée en une seule fois à une solution de cétone dans CH_2Cl_2. Après réaction, on acidifie par l'acide acétique, lave à l'eau, sèche et chromatographie (sur silice dans la plupart des cas).

Un échec est à signaler : pour la cétone $CCl_2=CH-CH=CX-CO-CH_3$ (X = Br ou I) il y a déshydrohalogénation simultanée du groupement dichlorovinylé.

Les constantes des cétones $R-C\equiv C-CO-CH_3$ sont rassemblées dans le tableau III.

(*) Séance du 18 mars 1974.

(1) A. Gorgues, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 287.

(2) C. L. Bickel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2134.

(3) E. R. Watson, *J. Chem. Soc.*, 1904, p. 1324.

(4) J.-F. Normant et M. Bourgain, *Tetr. Lett.*, 1970, p. 2659 et bibliographie; M. Bourgain et J.-F. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2137.

(5) M. I. Shevchuk, E. M. Volynskaya et A. V. Dombrovskii, *Zh. Obshch. Khim.*, 40 (1), 1970, p. 48; *Chem. Abstr.*, 72, 1970, 100817 *b*.

(6) G. Markl, *Chem., Ber.*, 95, 1962, p. 3003.

(7) L. M. Jackman et S. Sternhell, *Application of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, 2e éd., 1969, p. 184.

(8) E. Muller et A. Segnitz, *Synthesis*, 1970, p. 147 et E. Stephan, L. Vo Quang et Y. Vo Quang, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 4781.

Laboratoire de Chimie organique C,
Université de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
B. P. n° 25 A,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et configuration absolue de ferrocénocyclohexénones γ-phénylées.* Note (*) de MM. **Tan Kimny**, **Claude Moïse** et **Gérard Tainturier**, présentée par M. Henri Normant.

Les ferrocénocyclohexénones γ-phénylées sont préparées sous forme racémique et sous forme active. La configuration absolue des formes actives est établie par filiation chimique au départ de la ferrocénocyclohexénone.

On étudie en outre la réduction asymétrique du benzoylferrocène et la transformation stéréochimique de ces cétones sous l'influence du mélange $AlCl_3$/nitrométhane.

Les diverses formes stéréochimiques, racémiques et actives, de nombreuses ferrocénocyclohexénones α et β alcoylées ont été isolées. Les propriétés chiroptiques de ces cétones sont voisines mais ces propriétés se différencient très nettement pour les alcools qui en dérivent [(1), (2)]. Par contre, aucun représentant de la série γ n'a été préparé. Cette lacune tient essentiellement au fait que les acides γ-ferrocénylbutyriques γ-substitués ne sont pas accessibles au départ d'une réaction de Friedel et Crafts sur le ferrocène. Nous avons cherché des voies d'accès à la série γ pour atteindre des substrats aptes aux études des propriétés chiroptiques. Cette Note décrit différentes synthèses de composés racémiques et optiquement actifs de cette série.

Série racémique. — L'action du malonate d'éthyle sur le ferrocénylphénylcarbinol **1** conduit, selon la réaction décrite par l'un de nous, à l'acide β-ferrocényl β-phénylpropionique **2** (3). Un allongement de chaîne selon Arndt-Eistert donne l'acide γ-ferrocényl γ-phénylbutyrique **3** ($C_{20}H_{20}O_2Fe$), F 142°C. La cyclisation de **3** par l'anhydride trifluoracétique apporte les deux cétones diastéréoisomères (racémiques) attendues ($C_{20}H_{18}OFe$) : **4**, F 158°C (90 %) et **4'**, F 169°C (10 %). La position *endo* ou *exo* de ces cétones peut être établie par voie chimique : la cétone **6**, opposée au bromure de phénylmagnésium conduit

$$\text{Fc}-\text{C}(\text{H})(\Phi)-\text{OH} \longrightarrow \text{Fc}-\text{C}(\text{H})(\Phi)-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{Fc}-\text{C}(\text{H})(\Phi)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$$

1 **2** **3**

4 **4'** **5** **5'**

6 **7** **8**

au seul alcool **7** ($C_{20}H_{20}OFe$), F 144°C qui est facilement déshydraté en carbure éthylénique **8** (huileux). La réduction catalytique de **8** est stéréosélective. Le seul carbure saturé obtenu ($C_{20}H_{20}Fe$), F 62°C, présente certainement la configuration **5′** compte tenu des stéréosélectivités observées dans des transformations analogues [(2), (4), (5)]. Le carbure **5′** est relié directement à la cétone **4′** par une réduction selon Clemmensen. La même réduction permet d'établir une filiation entre la cétone **4** et le carbure **5**, F 79°C.

Série active. — L'alcool **7**, $[\alpha]_D +254°$, obtenu au départ de la ferrocénocyclohexénone **6**, $[\alpha]_D +560°$ (6) conduit après déshydratation au carbure éthylénique **8**, $[\alpha]_D -710°$, réductible en **5′**, $[\alpha]_D +143°$ (4). On peut également accéder à une forme active du carbure **5′** par une deuxième voie qui utilise les transformations **2** → **3** → **4′** → **5′** décrites en série racémique. Un dédoublement partiel de la forme racémique de l'acide **2** par la (−) α-phényléthylamine donne un acide de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D -72°$. Cet acide conduit à l'homologue supérieur **3** $[\alpha]_D -72°$, puis aux deux cétones **4** et **4′** de pouvoirs rotatoires respectifs $[\alpha]_D +255$ et −218°. Finalement la cétone active **4′** donne un carbure **5′** de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D +97°$.

Dans l'hypothèse raisonnable où les transformations précédentes n'entraînent aucune modification de la chiralité centrée sur l'atome de carbone, la comparaison des pouvoirs rotatoires des deux échantillons de l'acide **5′** permet d'avancer que la pureté énantiomérique de l'acide **2** et des composés actifs qui en dérivent est de l'ordre de 67 %. De plus, l'ensemble des filiations chimiques permet de relier tous les composés actifs décrits à l'énantiomère dextrogyre de la cétone **6** de configuration absolue connue [(7), (8)].

Les repères optiques précédents nous ont également permis de définir le taux de synthèse asymétrique obtenu dans la réduction du benzoylferrocène par le complexe $LiAlH_4$ (−)-quinine. Cette réaction conduit à un alcool **1**, $[\alpha]_D +27°$ précurseur d'un acide **2**, $[\alpha]_D +57°$.

Si l'on admet, comme nous l'avons démontré antérieurement dans des cas analogues (9), que la réaction de substitution du groupe hydroxyle par le malonate d'éthyle entraîne une rétention complète de configuration, la réduction asymétrique du benzoylferrocène donne un excès de carbinol de configuration R avec une pureté énantiomérique de 53 %.

Nous avons enfin étudié l'action du chlorure d'aluminium dans le nitrométhane sur la cétone **4** pour préciser les transformations stéréochimiques qui ont été observées sur des cétones du même type (10). Dans cette réaction la cétone **4** est transformée partiellement en cétone **4′**. Le pouvoir rotatoire de la cétone **4** récupérée reste inchangé. Mais le pouvoir rotatoire de l'échantillon de la cétone **4′** obtenue : $[\alpha]_D -127°$, ne correspond pas à la pureté énantiomérique attendue dans l'hypothèse d'un seul retournement du reste FeC_5H_5. On doit donc admettre que la réaction du mélange chlorure d'aluminium/nitrométhane entraîne outre le retournement du groupe FeC_5H_5, une inversion partielle au niveau du carbone asymétrique. Dabard et collaborateurs (11) sont arrivés à des conclusions analogues pour des cétones de structures voisines. Il est remarquable que cette inversion partielle n'apparaît pas lorsque la cétone porte des substituants alcoylés (12). Elle est donc spécifique des squelettes portant un substituant aromatique et son mécanisme doit être analogue au mécanisme de l'isomération des alcoylbenzènes observé en présence des acides de Lewis (13).

(*) Séance du 25 mars 1974.

(1) B. GAUTHERON et R. BROUSSIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3636.
(2) H. FALK et K. SCHÖGL, *Monatsh. Chem.*, 96, 1965, p. 1065.
(3) C. MOÏSE et J. TIROUFLET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2656.
(4) P. REICH-ROHRWIG et K. SCHÖGL, *Monatsh. Chem.*, 99, 1968, p. 2175.
(5) C. LECOMTE, Y. DUSAUSOY, J. PROTAS, B. GAUTHERON et R. BROUSSIER, *Acta Cryst.*, B 29, 1973, p. 1504.
(6) K. SCHLÖGL, M. FRIED et H. FALK, *Monatsh. Chem.*, 95, 1964, p. 576.
(7) H. FALK et K. SCHLÖGL, *Monatsh. Chem.*, 96, 1965, p. 266.
(8) C. LECOMTE, Y. DUSAUSOY, R. BROUSSIER, B. GAUTHERON et J. PROTAS, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1263.
(9) C. MOÏSE, Y. MUGNIER et J. TIROUFLET, *J. Organometal. Chem.*, 51, 1973, p. 343.
(10) D. W. SLOCUM, S. P. TUCKER et R. ENGELMANN, *Tetr. Lett.*, 1970, p. 621.
(11) H. DES ABBAYES et R. DABARD, *J. Organometal. Chem.*, 61, 1973, C 51.
(12) R. BROUSSIER, Communication privée.
(13) G. A. OLAH, M. W. MEYER, N. A. OVERCHUK, *J. Org. Chem.*, 29, 1963, p. 2133.

Laboratoire de Polarographie organique
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences Gabriel,
6, boulevard Gabriel,
21000 *Dijon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Complexes pseudo-asymétriques dans la série du benchrotrène. Voie d'accès aux deux benzène-diéthylols par réaction de décomposition photochimique.* Note (*) de MM. **Jack Besançon**, **Siden Top** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de CH_3MgI sur le benchrotrène dialdéhyde-1.2 et la réduction du benchrotrène diacétyl-1.2 conduisent à un mélange des trois glycols bisecondaires $Cr(CO)_3C_6H_4(CHOHCH_3)_2$. La décomplexation photochimique de ces glycols permet d'atteindre les deux benzène-diéthylols diastéréoisomères. Les filiations observées établissent la différenciation entre le glycol racémique et les deux glycols pseudoasymétriques. Cette différenciation est confirmée par analyse RMN. On décrit également des tentatives de filiation chimique pour identifier les deux composés méso.

On connaît de nombreux exemples de pseudo-asymétrie centrée sur un atome de carbone et des structures analogues ont été signalées récemment dans les séries du ferrocène ([1]) et du titanocène [([2]), ([3])].

Cette Note décrit le premier exemple de composés pseudo-asymétriques dans la série du benchrotrène. Les structures correspondantes présentent, dans ce cas, un intérêt spécifique car elles conduisent, après décomplexation, à des dérivés benzéniques qui n'avaient encore pu être isolés.

L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le benchrotrène dialdéhyde-1.2, dont nous avons récemment indiqué la synthèse ([4]), doit conduire à un mélange de trois glycols : deux composés méso, pseudo-asymétriques, **1** et **2** et un composé racémique **3+3'** :

Cette réaction donne effectivement un mélange de trois glycols séparables par chromatographie en couche mince sur gel de silice (éluant : éther-anhydre). Ces trois isomères ($C_{13}H_{14}O_5Cr$), classés par R_f décroissants, sont obtenus avec les rendements relatifs suivants : F 144° (22 %), F 122° (45 %), et F 119° (33 %).

L'identification du composé racémique, d'une part, et des deux composés méso pseudo-asymétriques, d'autre part, peut être faite par filiation chimique et par analyse des propriétés spectroscopiques. Une réaction de décomplexation photochimique conduit aux deux glycols benzéniques stéréoisomères attendus ($C_{10}H_{14}O_2$), F 74 et 105°. La condensation de ces glycols sur $Cr(CO)_6$ donne seulement deux dérivés benchrotréniques selon les filiations indiquées [Bct = $Cr(CO)_3C_6H_4$; Crt = $Cr(CO)_3$] :

$$\text{Bct}\left\{\begin{array}{l}-CHOHCH_3-1\\-CHOHCH_3-2\end{array}\right. \xrightarrow[\text{[}-Cr(CO)_3\text{]}]{h\nu} C_6H_4\left\{\begin{array}{l}-CHOHCH_3-1\\-CHOHCH_3-2\end{array}\right. \xrightarrow{Cr(CO)_6} \text{Bct}\left\{\begin{array}{l}-CHOHCH_3-1\\-CHOHCH_3-2\end{array}\right.$$

F 122° → F 74° → F 122°

F 144° → F 105° → F 144°

F 119° → F 105° → F 144°

Ces transformations montrent que le glycol benchrotrénique F 122° est la forme racémique **3**+**3'**. Les deux autres glycols F 144 et 119° correspondent aux deux formes pseudo-asymétriques **1** et **2**. Ces transformations établissent également les configurations relatives des deux glycols benzéniques. Seul l'isomère F 105° avait été décrit (5) mais

H Me Me H Me H H Me H Me H Me Me H Me H

HO OH HO OH HO OH HO OH

Cr(CO)3 Cr(CO)3 Cr(CO)3 Cr(CO)3

1 **2** **3** **3'**

non identifié. Il correspond à la forme méso et le glycol F 74° est la forme racémique. Il est remarquable que la complexation du glycol benzénique F 105° conduise à un seul glycol benchrotrénique F 144°. Cette réaction constitue en effet un cas particulier de la séquence (Sd, Ac)+Ml dans la classification que nous avons proposée (6), et devrait apparaître diastéréogène. Sa stéréosélectivité peut être d'origine cinétique ou d'origine thermodynamique et il n'apparaît pas possible d'en tirer argument pour identifier le glycol benchrotrénique F 144°.

Les données RMN montrent une différenciation entre la forme racémique et les deux formes méso des glycols benchrotréniques et confirment les conclusions précédentes. Cette différenciation est peu caractéristique en solution dans l'acétone deutérié (tableau; référence interne TMS) : il apparaît seulement que, dans ce solvant, le massif des protons cycliques du composé racémique F 122° ne possède pas la symétrie requise pour un système AA'BB' et semble caractéristique d'une système ABCD. Par contre, dans le benzène deutérié, la disatéréotopie des deux groupes méthyle du composé racémique ressort très nettement. Les signaux des groupes CH_3 apparaissent à 1,28 (*d*) et 1,05 (*d*) pour F 122° et respectivement à 0,96 (*d*) et 1,13 (*d*) pour F 144 et 119°.

TABLEAU

Caractéristiques RMN des glycols benchrotréniques ($\delta \times 10^6$)

F (°C)	CH_3	>CH	OH	Protons cycliques
122............	1,53 (*d*) (*)	4,95 (*q*) (*)	2,95 (*s*)	5,66 (*m*)
144............	1,45 (*e*)	4,90 (*q*)	2,95 (*s*)	5,70 (*m*)
119............	1,51 (*d*)	5,13 (*q*)	2,96 (*s*)	5,72 (*m*)

(*) J = 6 Hz.

En spectrométrie de masse la différenciation entre les trois glycols benchrotréniques porte uniquement sur les intensités relatives des pics. Les pics les plus importants apparaissent à m/e = 302 (M^+); 284 (M^+-H_2O); 266 (M^+-2 H_2O) (très faible); 250; 218 (M^+-3 CO); 200 (M^+-H_2O-3 CO); 198; 182 (M^+-2 H_2O-3 CO); 156; 146; 132; 117; 115; 105; 104, 103, 91; 79, 78, 77; 69 ($CrOH^+$) et 52 (Cr^+).

Les glycols **1** à **3** sont également accessibles par réduction du benchrotrène diacétyl-1.2 ([4]). La réduction de cette dicétone par KBH_4 apparaît nettement orientée : on isole essentiellement le glycol F 144° (89 %) et le glycol F 122° (10 %) et seulement des traces de l'isomère F 119°. Si l'on se réfère à la stéréosélectivité observée lors de la réduction du ferrocène diacétyl-1.2 ([1]) le résultat précédent suggèrerait que l'isomère F 119° est la forme **1**. Mais cette conclusion suppose un parallélisme rigoureux entre la série ferrocénique et la série benchrotrénique. Un tel parallélisme ne peut être invoqué, *a priori*, compte tenu des interactions spécifiques entre les carbonyles du trépied $Cr(CO)_3$ et les carbonyles cétoniques.

Pour établir l'identité des deux glycols pseudo-asymétriques, nous avons tenté de les relier aux alcools

$$\text{Bct}\left\{\begin{array}{l}-CH_3-1\\-CHOHCH_3-2\end{array}\right.$$

de configuration relative connue ([7]) par l'intermédiaire des aldéhydes alcools

$$\text{Bct}\left\{\begin{array}{l}-CHO-1\\-CHOHCH_3-2\end{array}\right. .$$

La réduction (KBH_4) de la cétone ester racémique **4** conduit aux deux glycols précurseurs diastéréoisomères (racémiques) **5** et **6** ($C_{12}H_{12}O_5Cr$) (isomère α, F 82°; isomère β, F 108°). Mais, contrairement aux résultats observés en série ferrocénique ([1]), l'oxydation de ces glycols ne conduit pas aux aldéhydes recherchés. Cette oxydation, réalisée sur la forme F 82°, donne un mélange de l'hémiacétal cyclique **7** ($C_{12}H_{10}O_5Cr$), du méthyl-3 phtalide benchrotrénique **8** ($C_{12}H_8O_5Cr$) F 140° et d'un composé F 131° non identifié.

$$\text{Bct}\left\{\begin{array}{l}-CO_2CH_3\\-COCH_3\end{array}\right. \xrightarrow{KBH_4}$$

Me H HO CH2OH Cr(CO)3 + H Me HO CH2OH Cr(CO)3

4 **5** **6**

F 82° $\xrightarrow{MnO_2}$ Crt (HO CH3) O + Crt (O, H CH3) O + F 131°

7 **8**

L'hémiacétal cyclique **7** (cristaux jaunes) se transforme en solution ou par chauffage vers 95° en un composé rouge qui présente les caractéristiques de la cétone alcool **9** :

$$\text{Bct}\left\{\begin{array}{l}-CH_2OH-1\\-COCH_3-2\end{array}\right.$$

La réduction (KBH_4) de la cétone **9** conduit finalement aux deux alcools **5**+**6**.

Nous publierons ultérieurement une analyse cristallographique seule apte à différencier les deux glycols pseudo-asymétriques **1** et **2**.

(*) Séance du 11 mars 1974.

(¹) C. Moïse et Y. Mugnier, *Tetr. Lett.*, 18, 1972, p. 1845; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1382.
(²) C. Moïse, J. C. Leblanc et J. Tirouflet, *Tetr. Lett.*, 1974 (à paraître).
(³) A. Dormond, Ou-Khan et J. Tirouflet, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974 (à paraître).
(⁴) J. Besançon, Siden Top et B. Gautheron, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p 1117.
(⁵) (*a*) R. Deluchat, *Ann. Chim.*, 1, 1934, p. 181; (*b*) S. Goldschmidt et A. Zoebelein, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 169.
(⁶) J. Besançon, G. Tainturier et J. Tirouflet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1804.
(⁷) A. Meyer, *Thèse*, Université de Rennes, 1971, série B, n° d'ordre 137.

Laboratoire de Polarographie organique associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel,
21000 *Dijon.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur la synthèse totale du nor*-18 *méthyl*-8 β *oestradiol.* Note (*) de MM. **Robert Bucourt**, **Yves Pietrasanta**, **Jean-Claude Rousselou** et **Michel Vignau**, présentée par M. Léon Velluz.

Le dédoublement d'un intermédiaire acide permet de synthétiser l'éthylène dioxy-5.5 méthyl-4 *a* oxo-2 (éthylène dioxy-3'.3' butyl)-1 octahydro-2.3.4.4 *a*.5.6.7.8 naphtalène optiquement actif. L'étude chirooptique des composés obtenus permet de sélectionner les énantiomères intéressants pour la synthèse des stéroïdes méthylés en 8 β.

On décrit la synthèse de l'éthylène dioxy-5.5 méthyl-4 *a* oxo-2 (éthylène dioxy-3'.3' butyl)-1 octahydro-2.3.4.4 *a* 5.6.7.8 naphtalène lévogyre **7**, intermédiaire dans la synthèse totale du nor-18 méthyl-8 β oestradiol.

1 → (CH_2=CH-CO_2Et, $N(C_2H_5)_3$) → 2 → (MED, 20°, apTS) → 3

→ (OH^-, Δ, C_2H_5OH, H_2O) → 4 → (AC_2O, AcONa, Δ) → 5

→ (Mg, THF, -50°) → 6 → (OH^-, Δ, MeOH) → 7

La synthèse utilisée est intéressante à plusieurs titres :

1° le choix du schéma réactionnel avec passage par un acide dès les premiers stades permet un dédoublement précoce des produits chiraux. L'avantage d'un tel procédé a déjà été souligné dans des cas analogues [(1), (2), (3)];

2° les réactions mises en œuvre tout au long de la synthèse n'impliquent ni racémisation, ni inversion de la configuration du carbone chiral et se font avec un excellent rendement.

On utilise comme matière première la méthyl-2 cyclohexane-dione-1.3 **1** représentant le futur cycle C du squelette stéroïde, sur laquelle on greffe une chaîne appropriée pour créer les noyaux B puis A.

Par action de l'acrylate d'éthyle, en présence de triéthylamine sur la dicétone **1**, on obtient l'ester dicétonique **2** [([5]), ([6])] [$E_{0,5-0,6}$ 120-130°; RMN ($CDCl_3$) : singulet (3 H) à $\delta = 1{,}17.10^{-6}$; triplet (J = 7 Hz) (3 H) à $\delta = 1{,}20.10^{-6}$; quadruplet (J = 7 Hz) (2 H) à $\delta = 4{,}04.10^{-6}$ (éthyle); infrarouge (CCl_4) : $\nu_{C=O}$ = 1 735 et 1 710 cm^{-1}].

On effectue la cétalisation d'une seule fonction cétone en faisant réagir à température ambiante le composé **2** avec l'éthyl-2 méthyl-2 dioxolanne-1.3 en présence d'acide *p*-toluène sulfonique ([7]), et obtient le cétoester cétalisé **3** (Rdt 95 %) dans lequel le carbone porteur du méthyle est asymétrique. Le composé **3** saponifié par la potasse méthanolique conduit à l'acide racémique **4** (F 77°C, éther isopropylique).

Par cristallisation fractionnée des sels de l'acide **4** avec la L(−)-phényléthylamine ($[\alpha_D]_{20}^{C_2H_5OH} - 36° \pm 1$) dans le benzène, on isole le sel dextrogyre le moins soluble [(F 102°, benzène); $[\alpha_D]_{20}^{C_2H_5OH} + 34°$]. Un traitement identique de l'acide **4** par la D (+)-phényléthylamine permet de séparer le sel antipodal.

Par clivage du sel dextrogyre, on isole l'acide dextrogyre [(F 78°C); $[\alpha_D]_{20}^{C_2H_5OH} + 54°$; DC ($C_2H_5OH$) : $\Delta\varepsilon_{292\,nm} = +0{,}78$].

Dès lors, la synthèse du composé bicyclique **7** fut poursuivie en série optiquement active, à partir de l'acide dextrogyre **4**. Le choix de cet énantiomère n'est que formel. C'est l'étude chirooptique de l'ensemble des composés obtenus par la suite qui doit permettre de déterminer leur appartenance à la série naturelle ou antipodale des stéroïdes.

A partir de l'acide **4**, on forme la δ-lactone **5** dextrogyre (F 84°, éther-éther de pétrole; $[\alpha_D]_{20}^{C_2H_5OH} + 129°$) au moyen de l'anhydride acétique en présence d'acétate de potassium. Elle manifeste un effet Cotton positif intense [DC (C_2H_5OH) : $\Delta\varepsilon_{232\,nm} = +8{,}78$] qui serait en accord avec une configuration (R) du carbone chiral porteur du méthyle angulaire, si l'on compare avec l'analogue obtenu précédemment en série cyclopentanique [([3]), ([13])].

La lactone **5** est condensée avec le dérivé magnésien du bromo-1 éthylène dioxy-4.4 pentane selon la méthode de Belleau-Fujimoto ([9]), pour donner le cétol **6** [(F 115°, éther-éther de pétrole); infrarouge (CCl_4) : $\nu_{C=O}$ = 1 710 cm^{-1}, ν_{OH} = 3 600-3 450 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : singulet (3 H) à $\delta = 0{,}88.10^{-6}$ (CH_3 angulaire); singulet (3 H) à $\delta = 1{,}23.10^{-6}$ (CH_3 de la chaîne); singulet (1 H) à $\delta = 2{,}78.10^{-6}$ (OH); singulet (8 H), $\delta = 3{,}86.10^{-6}$ (2 cétals)].

L'effet Cotton observé [DC (C_2H_5OH) : $\Delta\varepsilon_{292\,nm} = -0{,}83$] s'accorde, en appliquant la règle des octants ([10]), au cétol **6** à configuration (R).

Le réarrangement du composé **6** dans la potasse méthanolique conduit au dicétal **7** [(F 76°, éther-éther de pétrole); $[\alpha_D]_{20}^{C_2H_5OH} - 82°$; ultraviolet ($C_2H_5OH$) : λ_{max} = 253 nm avec ε = 11 000; RMN ($CDCl_3$) : 2 singulets (8 H) à δ = 3,96 et $\delta = 3{,}98.10^{-6}$ (cétals), 2 singulets (6 H) à δ = 1,35 et $1{,}38.10^{-6}$ (2 CH_3); infrarouge (CCl_4) : $\nu_{C=O}$ = 1 675 cm^{-1}] ([11]).

Ce produit présente deux effets Cotton [DC (C_2H_5OH) : $\Delta\varepsilon_{324\,nm} = +1{,}17$ $\Delta\varepsilon_{250\,nm} = -6{,}34$] qui correspondent respectivement aux bandes R et K caractéristiques des cétones conjuguées. Ces bandes étant ici de signes opposés, le composé **7** représente un cas favorable auquel on peut appliquer les règles de Snatzke et Moscowitz ([12]) pour rendre compte de l'effet Cotton. Il est bien conforme à la stéréochimie envisagée ici.

En conclusion, la cohérence des interprétations de stéréochimie déduites des valeurs de dichroïsme circulaire pour les composés **5**, **6** et **7**, conduit à considérer comme très probable la configuration R du carbone méthylé. Cette adoption correspond à l'orientation 8 β avec appartenance à la série naturelle des stéroïdes pour le précurseur **7**.

(*) Séance du 18 mars 1974.

(1) L. Velluz, G. Nomine, G. Amiard, V. Torelli et J. Cerede, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3086.

(2) L. Velluz, J. Mathieu et G. Nomine, *Tetrahedron*, 8, 1966, 495.

(3) R. Bucourt, M. Vignau et J. Weill-Raynal, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 834.

(4) G. Bauduin, H. Christol et Y. Pietrasanta, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 359.

(5) S. U. Kessar, A. L. Rampal, K. Kumar et R. R. Jogi, *Ind. J. Chem.*, 2, 1964, p. 240.

(6) R. E. Brown, D. M. Lustgarden, R. J. Stanaback et R. I. Meltzer, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1489.

(7) H. J. Dauben, B. Löken et H. J. Ringold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 1359.

(8) M. Legrand et R. Bucourt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2241.

(9) J. Weill-Raynal, *Synthesis*, 1969, p. 49.

(10) L. Velluz, M. Legrand et M. Grosjean, *Optical Circular Dichroïsm* (Verlag Chemie), Academic Press, 1965.

(11) Pour l'obtention d'un composé voisin, par une voie différente ne conduisant qu'au racémique, *voir* : R. E. Ireland et U. Hengartner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 3652.

(12) M. Legrand et R. Viennet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1687.

(13) A noter que la régle énoncée pour rendre compte de l'effet Cotton des γ-lactones saturées (8) ne paraît pas applicable sans modification aux lactones insaturées du type de **5**.

École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier,
Laboratoire de Chimie appliquée,
8, *rue École-Normale,*
34075 *Montpellier-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acides alkyl-8 oxo-5 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-d], pyrimidine-6 carboxyliques à action antibactérienne.* Note (*) de MM. **Marcel Pesson, Pierre de Lajudie, Michel Antoine,** Mmes **Simone Chabassier, Denise Richer,** et M. **Philippe Girard,** présentée par M. Jacques Tréfouël.

Description de la préparation de dérivés de l'acide éthyl-8 oxo-5 pipérazinyl-2 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine-6 carboxylique et étude de leurs propriétés antibactériennes.

Certains dérivés dialkylaminés en 2 de l'acide oxo-5 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine-6 carboxylique sont des agents antibactériens particulièrement actifs sur les germes Gram-négatifs (1).

Nous décrivons ici un nouveau procédé de préparation de ces substances, ainsi que quelques termes originaux caractérisés par la présence en 2 d'un noyau pipérazino substitué ou non. Certains d'entre eux sont doués de propriétés antibactériennes remarquables.

La technique de préparation, extension de la méthode que nous avons précédemment décrite (2), utilise comme matière première la dichloro-2.4 carbéthoxy-5 pyrimidine (I *a*), dont l'atome d'halogène en 4, très réactif, permet une réaction sélective, dès la température ordinaire, avec le β-éthylaminopropionate d'éthyle (3), conduisant à la (N-éthyl, N-β-carbéthoxyéthyl) amino-4 carbéthoxy-5 chloro-2 pyrimidine (I *b*), huile visqueuse difficilement purifiable, utilisée directement pour l'opération suivante. De même, la condensation de (I *a*) et du β-méthylaminopropionate d'éthyle permet la préparation (Rdt 80 %) de la (N-méthyl N-β-carbéthoxyéthyl) amino-4 carbéthoxy-5 chloro-2 pyrimidine, (I *c*), F 60° (hexane) [(4), (5)].

Les composés (I *b*) et (I *c*) (1 mole), traités à température ambiante par le tertiobutylate de potassium (1 mole), en solution dans le tertiobutanol, subissent la cyclisation de Dieckmann, sans attaque de l'atome de chlore en 2, pour conduire aux carbéthoxy-6 chloro-2 alkyl-8 oxo-5 tétrahydro-5.6.7.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidines (II) :

— carbéthoxy-6 chloro-2 éthyl-8 oxo-5 tétrahydro-5.6.7.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine (II *a*), F 146° (isopropanol) (Rdt 81 %);

— carbéthoxy-6 chloro-2 méthyl-8 oxo-5 tétrahydro-5.6.7.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine (II *b*), F 175° (benzène) (Rdt 80 %).

$COOC_2H_5$ N Cl N X (I)

O 5 $COOC_2H_5$ 4 3 N 6 2 7 Cl N 1 N 8 R (II)

O $COOC_2H_5$ N Cl N N R (III)

(I) : (*a*) X = Cl; (*b*) $X = H_5C_2-\overset{|}{N}-CH_2CH_2-COOC_2H_5$;

(*c*) $X = H_3C-\overset{|}{N}-CH_2CH_2-COOC_2H_5$.

(II) : (*a*) $R = -C_2H_5$; (*b*) $R = -CH_3$.

(III) : (*a*) $R = -C_2H_5$; (*b*) $R = -CH_3$.

L'halogénation des β-cétoesters (II) (1 mole) par le brome (1 mole) donne les dérivés de substitution monobromés en 6, dont la déshydrohalogénation par les bases tertiaires (triéthylamine) [3] fournit les carbéthoxy-6 chloro-2 alkyl-8 oxo-5 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidines correspondantes (III) :

– carbéthoxy-6 chloro-2 éthyl-8 oxo-5 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine (III *a*), F 158° (oxyde d'isopropyle-benzène) (Rdt 78 %);

– carbéthoxy-6 chloro-2 méthyl-8 oxo-5 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine (III *b*), F 205° (oxyde d'isopropyle-benzène) (Rdt 65,5 %).

L'atome de chlore des composés (III) se prête à diverses réactions avec les composés nucléophiles qui seront décrites dans une autre revue.

En particulier, la condensation de (III *a*) (1 mole) dans l'éthanol avec la N-méthylpipérazine (2 moles), durant 2 h à température ambiante, donne l'ester (IV *a*, R = C_2H_5), F 146°, solidification, puis F 158°, dont la saponification fournit l'acide (IV *b*, R = H), F 227° (isopropanol). Les propriétés antibactériennes marquées de ce produit nous ont amenés à étudier l'influence du radical R″ sur cette activité.

L'acide non substitué (R = R″ = H) a été obtenu par les réactions suivantes : la condensation, à reflux dans le toluène, de la N-formylpipérazine (2 moles) et de (III *a*) (1 mole), donne l'ester (V, R = C_2H_5), fondant en deux temps : 195°, puis 204°, dont la déformylation (HCl alcoolique) permet l'obtention de l'ester (VI *a*, R = C_2H_5), F 155° qui, par saponification, donne l'acide éthyl-8 oxo-5 pipérazinyl-2 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine-6 carboxylique (VI *b*, R = H), F 264° (déc.).

De même, à partir de la β-hydroxyéthyl-1 pipérazine, ont été préparés : l'ester (VII *a*, R = C_2H_5), F 172° et l'acide éthyl-8 oxo-5 (N_4-β-hydroxyéthyl pipérazinyl)-2 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine-6 carboxylique (VII *b*, R = H), F 222°.

(IV)	R′ = $-C_2H_5$,	R″ = $-CH_3$
(V)	R′ = $-C_2H_5$	R″ = $-CHO$
(VI)	R′ = $-C_2H_5$	R″ = $-H$
(VII)	R′ = $-C_2H_5$	R″ = $-CH_2-CH_2OH$
(VIII)	R′ = $-C_2H_5$	R″ = $-CH_2-C_6H_5$
(IX)	R′ = $-CH_3$	R″ = $-CH_3$

La condensation de la N-benzylpipérazine et de (III *a*) a donné l'ester (VIII *a*, R = C_2H_5), F 152° (isopropanol), dont la saponification a conduit à l'acide éthyl-8 oxo-5 (N_4-benzylpipérazinyl)-2 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine-6 carboxylique (VIII *b*, R = H), F 207° (DMF-éthanol).

L'homologue inférieur de l'acide (IV *b*), comportant en 8 un radical méthyle a été préparé à partir du dérivé chloré (III *b*) qui, condensé avec la N-méthylpipérazine a donné l'ester (IX *a*, R = C_2H_5), F 206°, dont la saponification a fourni l'acide oxo-5 méthyl-8 (N_4-méthylpipérazinyl)-2 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine-6 carboxylique (IX *b*, R = H), F 280°.

Les propriétés antibactériennes des acides (IV *b*), (VI *b*), (VII *b*), (VIII *b*) et (IX *b*) sont données dans le tableau suivant qui indique les concentrations minimales inhibitrices, exprimées en microgrammes par centimètre cube, vis-à-vis de divers micro-organismes (méthode des dilutions en milieu gélosé).

TABLEAU

	(IV *b*)	(VI *b*)	(VII *b*)	(VIII *b*)	(IX *b*)
Staphylocoque 209 P	3,1	3,1-12,5	3,1	0,8	50
Streptocoque M_{19}	25	6,2-25	3,1	0,8	50
Bacillus substilis 6.633	1,6	3,1	1,6	0,4	100
Bordetella bronchiseptica 4617	50	12,5-25	50	3,1	25
Ps. æruginosa A.22	12,5	12,5-25	50	100	50
E. Coli 95 I. S. M.	0,8	0,8	1,6	1,6	1,6
Kleb. pneumoniæ 10031	0,4	0,8	0,4	0,4	6,2
Salm. typhi 10901	3,1	0,8-6,2	12,5	1,6	3,1
Sh. sonnei I. P. S.	0,8	0,4-0,8	1,6	1,6	3,1-12,5
Pr. vulgaris 1.233	1,6	0,4-6,2	6,2	12,5	3,1
Pr. mirabilis NIG	6,2	0,4-0,8	3,1	6,2	3,1
Pr. morganii A 236	0,8	0,4-0,8	1,6	3,1	3,1

Parmi les composés examinés, l'acide éthyl-8 oxo-5 pipérazinyl-2 dihydro-5.8 pyrido-[2.3-*d*] pyrimidine-6 carboxylique (VI *b*, R = H) a l'action la plus marquée sur les germes Gram-négatifs. Des essais préliminaires ont montré que cette substance est très peu toxique (Souris, voie orale $DL_{50} > 4$ g/kg). Administrée chez le Chien à la dose de 10 mg/kg, elle est éliminée dans l'urine à des taux importants permettant d'envisager son utilisation thérapeutique.

(*) Séance du 4 mars 1974.

(1) H. SHIMIZU, S. NAKAMURA et Y. TAKASE, *Antimicrob. Agents and chemotherapy*, 1970, p. 117; M. SHIMIZU, Y. SEKINE, H. HIGUGHI, H. SUZUKI, S. NAKAMURA et K. NAKAMURA, *Ibid.*, 1970, p. 123.

(2) M. PESSON, M. ANTOINE, S. CHABASSIER, P. GIRARD et D. RICHER, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 717.

(3) Sauf indications spéciales, les techniques sont celles indiquées en (2).

(4) Les substances solides décrites ont donné des microanalyses satisfaisantes (C, H, N, Cl). Les acides, souvent hygroscopiques, ont été préalablement séchés à 150° sous vide (5-10 mm Hg).

(5) Les points de fusion ≤ 260° ont été déterminés au banc Kofler, les autres, au bloc Maquenne.

Service de Recherches,
Laboratoire Roger Bellon,
159, *avenue du Roule,*
92200 *Neuilly.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Absorption des ultrasons dans des solutions de polyvinylpyridine entre* 0,3 *et* 185 *MHz à diverses températures.* Note (*) de MM. **Hubert Ott** et **Roger Cerf**, présentée par M. René Lucas.

Des mesures antérieures sont complétées dans le domaine de fréquence 0,3 à 1,2 MHz à l'aide d'une méthode de réverbération. On confirme le caractère coopératif des processus moléculaires, et l'on précise leurs caractéristiques.

La mesure de l'absorption des ultrasons dans les solutions de polymères vinyliques a montré l'existence d'une bande d'absorption qui débute vers quelques dizaines de kilohertz et s'étend jusque vers quelques centaines de mégahertz, accompagnée d'une variation de la vitesse de propagation. Des études systématiques ont conduit aux conclusions suivantes concernant les phénomènes responsables de cette absorption :

a. Ils peuvent être attribués à des processus intramoléculaires locaux [proportionnalité de la différence d'absorption $\alpha - \alpha_0$ entre la solution et le solvant à la concentration c du polymère, jusqu'à c de l'ordre de 4.10^{-2} g/cm³ (1) ; sensibilité de $\alpha - \alpha_0$ à la stéréorégularité (1), mais insensibilité du temps de relaxation τ_r à la masse moléculaire (2)].

b. Ces processus sont probablement coopératifs, puisque τ_r dépend peu de la température T [(3), (4)].

c. Ils sont non diffusionnels (c'est-à-dire qu'ils font intervenir un état activé), puisque τ_r est peu sensible à la valeur de la viscosité η du solvant, du moins pour $\eta > 2$ cps (5).

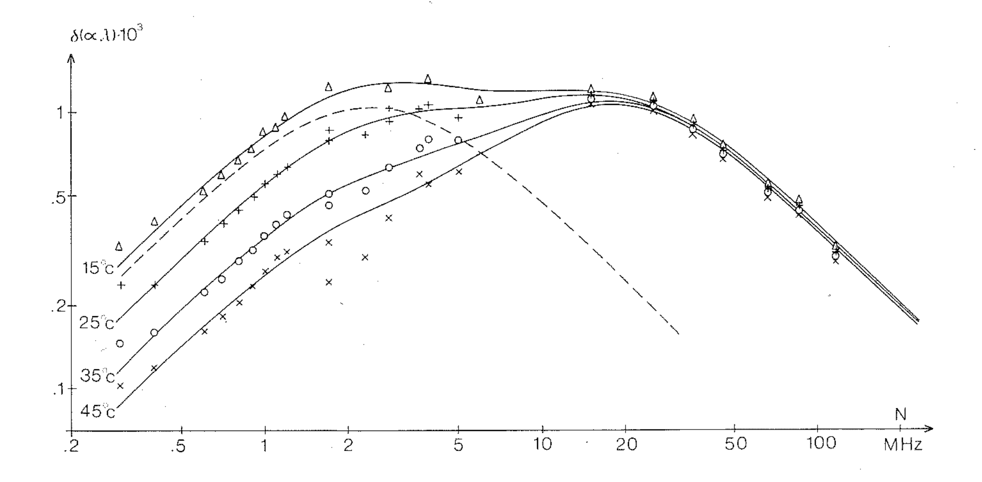
Tous ces résultats peuvent s'expliquer par des réorganisations locales de la chaîne par isomérie de rotation. Le caractère coopératif de ces réorganisations peut en effet conduire à des entropies d'activation négatives élevées en valeur absolue [(3), (4)]. Ainsi, les processus pourraient-ils être relativement lents ($\tau_r \sim 10^{-7}$ s), sans que τ_r ne varie notablement avec T [(3), (4)]. De ce fait, se trouveraient aussi remplies des conditions qui favorisent le caractère non diffusionnel des processus moléculaires (6). Les conséquences pour la dynamique des chaînes macromoléculaires de l'existence de tels processus locaux, coexistant avec des processus diffusionnels (7), ont été discutées ailleurs [(6), (7)].

Il paraissait important d'étendre l'étude de la variation thermique des effets observés aux fréquences inférieures à 1 MHz. Les conclusions auxquelles on parvient, notamment quant à la variation des temps de relaxation avec T, dépendent en effet dans une large mesure de l'étendue du domaine de fréquence exploré et du procédé employé dans l'analyse des spectres. Au-dessus de 2 MHz nous avons utilisé l'interféromètre et le dispositif à impulsions qui avaient servi aux mesures antérieures. Entre 0,3 et 1,2 MHz, nous avons utilisé un équipement de réverbération (8).

Nous avons ainsi complété les résultats obtenus par O. Fünfschilling [9] pour une poly-2-vinylpyridine atactique (PVP) non fractionnée ($M_w = 280\,000$, référence 7821 de « Borden Chemical ») en solution dans le dioxanne. Partant d'un produit de même référence ($M_w = 185\,000$), nous avons effectué un fractionnement qui a fourni, en plus de produits de tête et de queue en faible quantité, deux fractions de masse moléculaires $M_w = 230\,000$ et $M_w = 121\,000$.

L'absorption ultrasonore du solvant (dioxanne) et d'une solution de concentration 3.10^{-2} g/cm^3 de la fraction $M_w = 230\,000$ a été mesurée à 25 °C entre 0,3 et 185 MHz. A 15, 35 et 45 °C les mesures ont été effectuées avec la seule méthode de réverbération, entre 0,3 et 1,2 MHz ; ces derniers spectres ont été complétés au-dessus de 1 MHz à l'aide des mesures existantes [9]. En effet, aux fréquences comprises entre 1 et 185 MHz, aucune différence n'est apparue entre les mesures antérieures [9] et les nôtres.

Si l'on admet que les processus de relaxation susceptibles de se présenter à des fréquences supérieures à 100 MHz sont bien séparés de ceux que nous étudions, on peut définir $\delta\alpha = \alpha - \alpha_\infty = \Delta\alpha - (\Delta\alpha)_\infty$, où $\Delta\alpha/N^2$ et $(\Delta\alpha)_\infty/N^2$ sont les valeurs



de $(\alpha - \alpha_0)/N^2$ à la fréquence N et à $N = \infty$. Sur la figure on a porté l'incrément d'absorption par longueur d'onde $\delta\alpha.\lambda$ en fonction de N, en coordonnées doublement logarithmiques.

Antérieurement, on avait décomposé les spectres obtenus entre 1 et 125 MHz en deux relaxations simples [3], et l'on avait de plus interprété les résultats en supposant que ces relaxations caractérisent des processus indépendants [4]. Même si cette description est trop simple, les résultats obtenus à présent montrent qu'au moins à 15 °C entre 0,3 et 2 MHz le spectre est très proche de celui qui caractérise une relaxation simple (courbe en pointillé sur la figure).

Nous avons donc procédé ici aussi à une décomposition en deux relaxations. Le premier tableau donne les valeurs des fréquences de relaxation $N_r = 1/(2\,\pi\tau_r)$

TABLEAU I

T °C	$(\mu_m)_1 \times 10^3$		$(N_r)_1$ MHz		$(\mu_m)_2 \times 10^3$		$(N_r)_2$ MHz	
15°	0,9	1,15	2,0	2,8	0,9	1,0	18	22
25°	0,55	0,8	2,0	2,9	0,9	1,0	18	22
35°	0,3	0,4	1,8	3,0	0,9	1,1	18	22
45°	0,15	0,25	1,5	2,4	0,9	1,1	18	22

et des amplitudes correspondantes μ_m (c'est-à-dire des valeurs maximales de $\delta\alpha.\lambda$) pour les deux relaxations. On a indiqué les valeurs extrêmes de ces paramètres compatibles avec les mesures.

Il faut accueillir avec réserve les valeurs de N_r et de μ_m relatives à la relaxation 2, du fait qu'elles sont très sensibles à la valeur de α_∞, et que l'existence de plusieurs relaxations au-dessus de 20 MHz n'est pas exclue.

Par suite, l'analyse des données au moyen du modèle non arrhénien utilisé antérieurement ([4]) n'a été effectuée que pour la relaxation 1. Le deuxième tableau donne les enthalpies (en kcal/mole) et entropies (en cal/mole deg) de réaction et d'activation, et la température de transition $T_t = \Delta H/\Delta S$ ainsi obtenues pour cette relaxation, si l'on suppose que la chaîne comporte un système relaxant tous les $p = 20$ chaînons. A l'exception de la valeur de T_t, les résultats sont peu sensibles à la valeur de p. On a indiqué les valeurs extrêmes des différents paramètres compatibles avec les mesures.

TABLEAU II

ΔH_{12}		ΔH_{21}		$\Delta H = \Delta H_{12} - \Delta H_{21}$		ΔS_{12}		ΔS_{21}		$\Delta S = \Delta S_{12} - \Delta S_{21}$		T_t °C	
1,4	— 3,9	— 5,6	— 14,2	7,0	10,3	— 22	— 39	— 49	— 79	27	40	— 14	— 16

En conclusion :

1. Comme précédemment nous avons obtenu des valeurs des τ_r qui sont peu sensibles à la température. Nous confirmons ainsi le caractère coopératif des processus moléculaires, lequel se manifeste en particulier par des valeurs négatives élevées en valeur absolue des entropies d'activation.

2. Des indices concordants montrent toutefois, comme on pouvait s'y attendre ([4]), que l'hypothèse de relaxations indépendantes est probablement trop simple. En effet plusieurs observations pourraient trouver une explication dans les interactions entre mouvements affectant des segments de différentes longueurs.

a. Lorsque la température augmente, les mouvements fournissant la relaxation 1 pourraient dans ce cas progressivement se décomposer en mouvements affectant des segments plus courts. La variation avec T de l'amplitude $(\mu_m)_1$ serait alors plus faible qu'il n'apparaît d'après le premier tableau. Selon une formule donnée antérieurement ([4]) ceci conduirait à une valeur de $\Delta H_{12} + \Delta H_{21}$ moins négative, ce qui serait plus satisfaisant.

b. La remarque précédente est à rapprocher de résultats qui ont été obtenus en collaboration avec B. Froelich, C. Noël et L. Monnerie ([10]). Un polystyrène (M_n = 200 000) a en effet fourni des spectres très comparables aux précédents concernant la PVP. Au contraire, un poly-α-méthylstyrène (M_n = 500 000) a fourni une variation plus faible de $(\mu_m)_1$ avec T. On peut supposer que dans ce cas les mouvements fournissant la relaxation 1 se décomposeraient plus difficilement en mouvements affectant des segments plus courts lorsque T augmente, du fait de la plus grande rigidité de la chaîne.

c. Si les différents mouvements interagissent, ils présentent des possibilités de migration le long de la chaîne. Des modes lents du type considéré par Rouse ([11]) dans l'étude des propriétés viscoélastiques peuvent alors être construits par superposition de mouvements élémentaires absorbant dans la bande de fréquence que nous avons étudiée. Ainsi pourrait s'expliquer qu'on a observé ([12]) aux fréquences des modes de Rouse les plus lents (quelques dizaines de kilohertz) une absorption ultrasonore très supérieure à celle qui résulterait de la seule viscoélasticité.

(*) Séance du 1er avril 1974.

(1) C. Tondre et R. Cerf, *J. Chimie Phys.*, 65, 1968, p. 1105.
(2) M. Bader et R. Cerf, *Acustica*, 23, 1970, p. 31.
(3) O. Fünfschilling, P. Lemaréchal et R. Cerf, *Comptes rendus*, 270, Série C, 1970, p. 659 ; *Chem. Phys. Letters*, 12, 1971, p. 365.
(4) R. Cerf, *Comptes rendus*, 270, Série C, 1970, p. 1075 ; suppl. *J. Phys.*, 33 C 6, 1972, p. 99.
(5) H. Ott, R. Cerf, B. Michels et P. Lemaréchal, *Chem. Phys. Letters*, 24, 1974, p. 323.
(6) R. Cerf, *Chem. Phys. Letters*, 24, 1974, p. 317.
(7) R. Cerf, *Chem. Phys. Letters*, 22, 1973, p. 613.
(8) H. Ott, *Acustica*, 27, 1972, p. 353.
(9) O. Fünfschilling, *Thèse*, Strasbourg, 1972.
(10) A paraître, *cf.* B. Froelich, *Thèse de 3e cycle*, Paris-VI, 1974.
(11) P. E. Rouse, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1272.
(12) K. Ono, H. Shintai, O. Yano et Y. Wada, *Polymer. J.*, 5, 1973, p. 164.

Laboratoire d'Acoustique Moléculaire,
Equipe de Recherche associée au CNRS,
Université Louis-Pasteur,
4, *rue Blaise-Pascal*, 67070 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Sur les composés du type* $BeCl_2$, 2 NCR *formés par interaction de* ClCN *et de* CH_3CN *avec le chlorure de béryllium.* Note (*)

de M. **John MacCordick**, présentée par M. Fernand Gallais.

Le comportement de $BeCl_2$ anhydre en présence d'un excès de chlorure de cyanogène liquide est examiné. A 0°, on obtient le complexe $BeCl_2$, 2 NCCl pur ; à des températures plus élevées, ce produit agit comme catalyseur dans la formation du trichloro *s*-triazine, $(ClCN)_3$. Le complexe de ClCN est comparé au composé analogue $BeCl_2$, 2 $NCCH_3$ par spectroscopie infrarouge, par diagrammes de poudre, par mesures de densité et de stabilité thermique, et par l'action de différents solvants polaires.

INTRODUCTION. — On sait depuis longtemps que la réaction du chlorure de béryllium anhydre avec divers nitriles aliphatiques et aromatiques conduit à des complexes d'addition généralement stables en l'absence d'un milieu polaire ou hydrolysant. La plupart des composés relevés sont du type $BeCl_2$, 2 RCN [(1), (2)], cette composition étant compatible avec une structure moléculaire monomère comportant un atome de béryllium tétracoordiné.

La poursuite de notre étude sur la chimie de coordination du chlorure de cyanogène [(3), (4)] nous a amené à examiner l'action de ce coordinat sur le chlorure de béryllium à l'état solide et à comparer ensuite le produit obtenu avec le composé connu $BeCl_2$, 2 CH_3CN, préparé à partir des constituants (1). Les similitudes qui peuvent exister entre les complexes de type analogue formés par ces deux nitriles avec d'autres chlorures métalliques ont été discutées ailleurs [(3), (5)].

SYNTHÈSE ET ANALYSE. — En utilisant les conditions expérimentales précisées antérieurement [(6), (9)], nous condensons du chlorure de cyanogène, préalablement distillé sur de l'anhydride phosphorique, en rapport molaire voisin de 7 : 1 sur un échantillon de $BeCl_2$ anhydre à $\sim -5°$. Le mélange pâteux formé est d'abord fluide à 0°, puis il se prend aussitôt et subitement en masse. Ce comportement pourrait s'expliquer par un clivage de la chaîne polymère du chlorure de béryllium par suite de l'attaque nucléophile du nitrile. En fait, le solide blanc microcristallin isolé par évaporation de l'excès de ClCN, après 2 à 3 jours de contact entre les constituants du mélange réactif à 0°, répond à la formule $BeCl_2$, 2 ClCN. Calculé %, Be : 4,44 ; Cl : 69,90 ; trouvé %, Be : 4,41 ; Cl : 69,3. Densité mesurée par pycnométrie : $1{,}791^{20}$.

Le composé correspondant, $BeCl_2$, 2 CH_3CN, est préparé par la méthode de Fricke et coll. (1). L'examen du cliché de poudre du produit montre qu'il s'agit d'une structure cristalline différente de celle du composé $BeCl_2$, 2 ClCN (*fig.* 1). Analyse : calculé %, Be : 5,56 ; Cl : 43,76 ; trouvé %, Be : 5,58 ; Cl : 43,3. Densité mesurée : $1{,}414^{20}$.

SPECTRES INFRAROUGES. — On observe dans les spectres d'absorption infrarouge des deux complexes l'augmentation de fréquence de ν(CN) typique pour le nitrile coordonné par une liaison métal-azote (tableau).

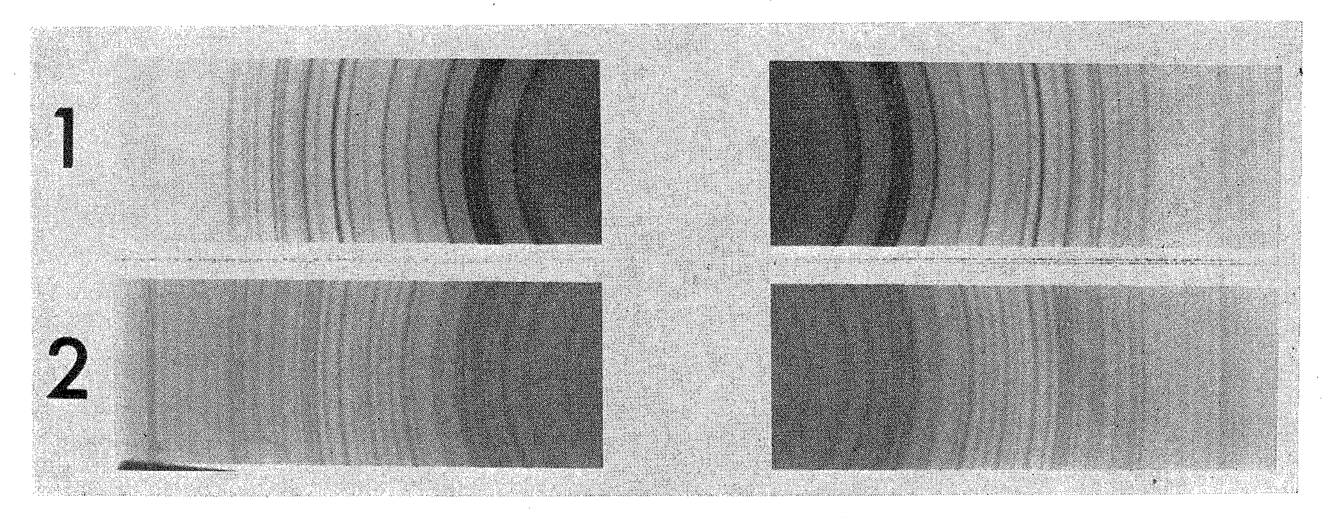


Fig. 1. — Spectres de rayons X (CuK_{α}). 1. $BeCl_2$, 2 NCCl ; 2. $BeCl_2$, 2 $NCCH_3$

Il est à noter que les valeurs de $\Delta\nu(C\equiv N)$ mesurées ici sont nettement plus grandes que celles rélevées pour d'autres complexes du type MCl_n, xNCR lorsque M représente un élément de transition ou un actinide [(4), (9) à (12)].

TABLEAU

Spectres d'absorption infrarouge (cm^{-1})

Composé	$\nu(C\equiv N)_{obs}$	$\Delta\nu(C\equiv N)$
$BeCl_2$, 2 NCCl ([a])	2 287 tF	+ 68
$BeCl_2$, 2 $NCCH_3$ ([a])	2 338 F	+ 84
ClCN (g)	2 219 F (7)	—
CH_3CN (l)	2 254 (8)	—

tF : très forte ; g : gazeux ; l : liquide ; ([a]) Nujol, plaques en NaCl.

STABILITÉ THERMIQUE. — Il ressort des mesures thermogravimétriques que les deux complexes sont thermiquement bien stables en atmosphère inerte, aucune perte de poids n'étant enregistrée jusqu'à 120° environ pour $BeCl_2$, 2 NCCl et jusqu'à ~ 210° pour $BeCl_2$, 2 CH_3CN.

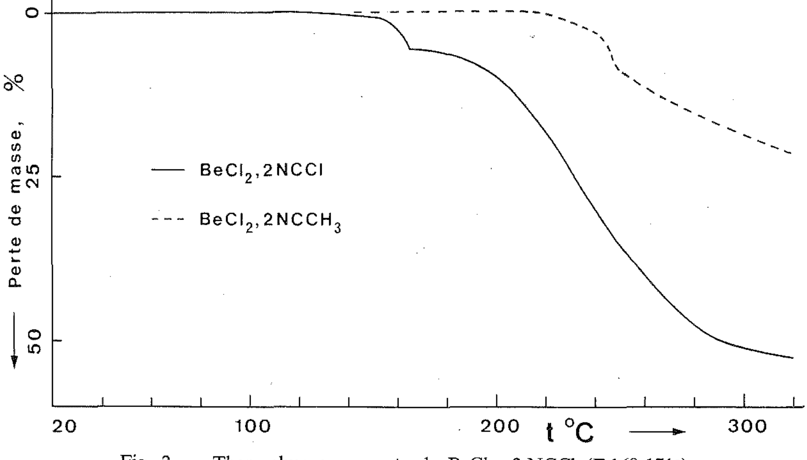


Fig. 2. — Thermolyse sous azote de $BeCl_2$, 2 NCCl (F 169-171°) et de $BeCl_2$, 2 CH_3CN (F 225-228°). Vitesse de chauffe : 50°/h

On constate, dans le thermogramme de chaque complexe (*fig.* 2), que les zones de température correspondant à la première diminution de masse suivie d'un ralentissement de perte ou d'un faible palier sont voisines des points de fusion respectifs mesurés. Le changement d'allure dans les deux courbes thermogravimétriques dans ces zones de température s'explique par le fait que le coordinat nitrile d'abord dégagé est rapidement converti en polymère, moins volatil, sous l'action catalytique du résidu béryllé. Cette interprétation est confirmée par l'inspection des résidus de décomposition résineux recueillis dans la zone de la deuxième perte.

Dans les conditions de synthèse, les mélanges $BeCl_2/CH_3CN$ paraissent assez stables jusqu'à 80°, mais les produits isolés des systèmes $BeCl_2/ClCN$ conservés au-dessus de 0° contiennent des quantités non négligeables de polymère sous forme de trichloro *s*-triazine. En effet, nous obtenons à partir d'un mélange de 1,6 % $BeCl_2$ dans le chlorure de cyanogène liquide, après 24 h à 20°, un rendement de 12 % en $(ClCN)_3$. La présence du trimère est facilement vérifiée par ses bandes infrarouges caractéristiques à 855, 1 265 et 1 505 cm^{-1} [13].

ACTION DES SOLVANTS. — Comme prévu, ces complexes sont très hygroscopiques et sont vivement hydrolysés par l'eau avec formation de solutions claires. Les deux composés sont pratiquement insolubles dans les solvants non polaires mais $BeCl_2$, 2 CH_3CN est suffisamment soluble dans l'acétonitrile à chaud pour permettre sa recristallisation dans ce solvant [1].

Nous observons des réactions d'échange de « ligand », L, en présence de certains solvants polaires qui possèdent un caractère nucléophile ; pour le complexe chlorocyanuré, on constate que l'équilibre

$$BeCl_2, 2\,NCR + 2\,L \rightleftharpoons BeCl_2, 2\,L + 2\,RCN$$
$$(R = Cl, CH_3\ ;\ L = (C_2H_5)_2O, CH_3CN, C_6H_5CN)$$

est presque entièrement déplacé vers la droite en présence de l'éther éthylique ou du cyanure de méthyle, mais que l'échange est incomplet quand L représente le benzonitrile. $BeCl_2$, 2 CH_3CN ne subit qu'une conversion partielle par action de l'éther ou du benzonitrile. Il ressort de ces résultats que le pouvoir donneur du chlorure de cyanogène est comparable à celui du benzonitrile et que la liaison de coordination formée par CH_3CN avec le chlorure de béryllium est considérablement plus forte que celle établie par ClCN. Cette dernière conclusion s'accorde avec les mesures de stabilité thermique.

(*) Séance du 11 mars 1974.

(1) R. FRICKE et F. RUSCHHAUPT, *Z. anorg. Chem.*, 146, 1925, p. 103.
(2) R. FRICKE et O. RODE, *Z. anorg. Chem.*, 152, 1926, p. 347.
(3) J. MACCORDICK, *Thèse*, Université de Strasbourg, 1971.
(4) J. MACCORDICK et J. P. ADLOFF, *Radiochem. Radioanal. Letters*, 14, 1973, p. 341.
(5) J. MACCORDICK et G. KAUFMANN, *J. Mol. Structure*, 6, 1970, p. 305.
(6) J. MACCORDICK, G. KAUFMANN et R. ROHMER, *Rev. Chim. Min.*, 5, 1968, p. 629.
(7) W. O. FREITAG et E. R. NIXON, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 109.
(8) P. VENKATESWARLU, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 293.
(9) J. MACCORDICK, *Comptes rendus*, 266, Série C, 1968, p. 1296.
(10) J. MACCORDICK et C. BRUN, *Comptes rendus*, 270, Série C, 1970, p. 620.
(11) J. MACCORDICK et G. KAUFMANN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p. 23.
(12) K. W. BAGNALL, D. BROWN et P. J. JONES, *J. Chem. Soc.*, (A), 1966, p. 1763.
(13) T. S. HERMAN, *Appl. Spectry.*, 20, 1966, p. 159.

Groupe de Spectrochimie Moléculaire,
Institut de Chimie,
Université Louis-Pasteur,
B. P. n° 296/R 8, 67008 *Strasbourg Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Isolement et détermination de la structure des produits formés lors de la réaction de Dische avec l'acétylacroléine et dans la réaction modifiée avec les phénylglyoxals.* Note (*) de Mme **Catherine Rioux-Lacoste**, MM. **Paul Rumpf** et **Claude Viel**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Par chromatographie sur colonne d'alumine, les principaux produits formés au cours de ces deux réactions ont été isolés et leur structure a été établie grâce à une confrontation des résultats de la microanalyse élémentaire et de la spectrométrie de masse, infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

Lors de recherches antérieures sur la réaction de Dische ([1]), une structure à squelette diphénylalcoylméthane a été proposée pour le principal produit coloré formé [([2]), ([3])]. D'autre part, nous avons montré également la spécificité du réactif de Dische vis-à-vis de l'enchaînement $-CO-CHO$ ([4]), et une formule plausible a été envisagée dans ce cas également ([4]).

Nos recherches ultérieures ont consisté à isoler les principaux composés qui se forment dans ces deux réactions, et à déterminer leurs structures.

Pour cette étude, nous avons réalisé ces réactions colorées à grande échelle, en conservant le réactif initial à la diphénylamine ([1]) et en choisissant respectivement l'acétylacroléine pour la réaction de Dische proprement dite, les méthyl-4- et chloro-4- phénylglyoxals pour la réaction modifiée.

1. Produits obtenus avec les phénylglyoxals. — Après neutralisation du mélange réactionnel, le produit d'une extraction à l'éther a été chromatographié sur alumine. Le cyclohexane a été choisi comme éluant et sa polarité augmentée progressivement par addition d'acétate d'éthyle.

Avec chaque glyoxal, deux fractions principales ont été isolées qui, après évaporation du solvant et redissolution dans le milieu acide de Dische ([1]), présentent une coloration verte : λ_{max} vers 620 et 660 nm.

Après recristallisation, *pour les produits obtenus à partir des fractions présentant en milieu acide un maximum d'absorption vers* 620 nm, les analyses élémentaires conduisent respectivement aux formules brutes $C_{32}H_{25}N_2OCl$ et $C_{33}H_{28}N_2O$ qui peuvent correspondre à deux molécules de diphénylamine fixées sur une molécule de phénylglyoxal substitué, avec élimination d'une molécule d'eau.

L'infrarouge révèle l'existence d'une fonction amine secondaire à 3 430 cm^{-1}. De plus, on observe une bande à 1 705 cm^{-1} caractéristique d'un groupement carbonyle conjugué.

En RMN, dans le deutériochloroforme, aussi bien pour le produit chloré que pour celui qui est méthylé, les protons aromatiques se manifestent vers $6{,}5\text{-}7{,}5.10^{-6}$ et un signal apparaît à $5{,}60.10^{-6}$: il est fortement déplacé dans le diméthylsulfoxyde ($8{,}25.10^{-6}$) et disparaît lorsqu'on ajoute de l'acide trifluoracétique; on observe alors seulement un massif vers $11{,}2.10^{-6}$. Ce comportement caractérise un proton en position α par rapport à un carbonyle, proton énolisable et susceptible de s'échanger avec celui de l'acide trifluoracétique.

Avec le produit dérivé du *p*-méthylphénylglyoxal, le spectre enregistré dans le diméthylsulfoxyde fait apparaître, plus nettement que dans le deutériochloroforme, les deux protons des fonctions amine secondaire à 7,6 et $7,7.10^{-6}$.

Les spectres de masse des produits chloré et méthylé présentent un pic moléculaire à *m/e* 490 (^{37}Cl) et *m/e* 488 (^{35}Cl) dans le rapport 1/3 d'une part, et à *m/e* 468 d'autre part. Ces résultats confirment ceux de la microanalyse.

Parmi les différents pics observés, celui qui se situe à *m/e* 347 et que l'on retrouve dans les spectres des deux composés ne peut s'expliquer que par une élimination du groupe $p\text{-}Cl-C_6H_4-CO-$ ou $p\text{-}CH_3-C_6H_4-CO-$, ce qui permet d'assigner les structures **1** *a* et **1** *b* aux composés isolés, structures compatibles avec un mécanisme connu de condensation d'une fonction aldéhyde avec une amine aromatique ([5]) :

$$p\text{-}R-C_6H_4-CO-CH(C_6H_4-NH-C_6H_5)_2 : \quad \mathbf{1}\,a,\ R=-Cl; \quad \mathbf{1}\,b,\ R=-CH_3$$

Pour le produit cristallisé responsable de la coloration verte obtenue en milieu acide à 660 nm, les résultats de l'analyse élémentaire n'ont pas permis de choisir entre les formules brutes $C_{20}H_{14}O_2NCl$ et $C_{20}H_{16}O_2NCl$ pour le produit chloré d'une part, $C_{21}H_{17}O_2N$ et $C_{21}H_{19}O_2N$ pour le produit méthylé d'autre part. Ces formules brutes correspondraient à une seule molécule de diphénylamine fixée sur une molécule de phénylglyoxal pour chacun des deux composés.

On observe dans l'infrarouge une bande d'absorption à 3 440 cm^{-1}, ce qui peut être du à une fonction amine secondaire ou à un hydroxyle, et un doublet vers 1 665 cm^{-1} (1 675 et 1 655 cm^{-1}) caractérisant un carbonyle.

La spectrométrie de masse permet de déterminer avec précision la masse moléculaire de ces deux dérivés : pics moléculaires à 317 pour le dérivé méthylé et à 339 et 337 dans le rapport 1/3 pour l'analogue chloré, ce qui permet d'écarter les formules brutes $C_{20}H_{14}O_2NCl$ et $C_{21}H_{17}O_2N$. Comme on observe une réaction positive avec la N-méthyldiphénylamine [([6]), ([7])], la seule structure plausible est la suivante :

$$\mathbf{2} : \quad p\text{-}R-C_6H_4-CO-CH(OH)-C_6H_4-NH-C_6H_5, \qquad \text{avec } R=-Cl \text{ ou } -CH_3.$$

Pour la confirmer, nous avons étudié les spectres de RMN. Dans l'acétone deutériée, on observe les signaux des protons méthyliques pour le dérivé méthylé ($2,42.10^{-6}$), et dans les deux cas, ceux des protons aromatiques (7 à $7,95.10^{-6}$), d'un proton hydroxylique ($2,8.10^{-6}$) et d'un proton benzylique ($8,1.10^{-6}$). En présence d'eau lourde, les deux hydrogènes benzylique et hydroxylique sont échangés avec le deutérium et sortent à $3,1.10^{-6}$. L'addition d'acide trifluoracétique provoque aussi la disparition des signaux à 2,8 et $8,1.10^{-6}$; un massif apparaît à $12,75.10^{-6}$, ce qui indique un échange rapide avec le proton de l'acide. La grande mobilité des hydrogènes benzylique et hydroxylique rend compte de leur équivalence dans ces conditions d'échange rapide et permet aussi une permutation rapide des fonctions alcool et cétone.

2. Composé responsable de la coloration bleue observée dans la réaction de Dische proprement dite : $\lambda_{max} = 594$ nm [([1]), ([3])]. — Stacey et coll. ([8]) avaient déjà isolé le principal produit formé au cours de la réaction de Dische avec l'alcool furylique, mais n'en avaient pas entrepris l'étude structurale.

Nous avons modifié un peu leur mode opératoire et préféré utiliser comme réactif carbonylé l'acétylacroléine ou le diméthoxy-2.5 méthyl-2 dihydro-2.5 furanne qui conduit

directement à l'acétylacroléine par ouverture du cycle furannique en milieu acide dans les conditions de la réaction de Dische [3].

Une première séparation sur colonne d'alumine avec le chlorure de méthylène comme éluant a permis d'éliminer la diphénylamine. Avec ce même solvant, puis en augmentant la polarité par addition croissante de méthanol, on récupère quatre fractions différentes, dont l'une orangée, redonnant la coloration bleue caractéristique, par dissolution dans un réactif de Dische sans diphénylamine, nous a semblé la plus proche de celle qu'avaient obtenue Stacey et coll. Nous l'avons purifiée sur une deuxième colonne d'alumine en éluant par du cyclohexane progressivement additionné d'acétate d'éthyle. On obtient un solide orangé après évaporation du mélange de solvants et recristallisation.

Le spectre infrarouge présente des bandes d'absorption à 3 430 cm^{-1} (fonction amine secondaire ou fonction alcool), à 1 600 cm^{-1} (bandes $C=C$ des noyaux aromatiques), ainsi qu'à 1 705 et 1 665 cm^{-1} (deux $C=O$ ou un $C=O$ et une liaison éthylénique).

L'analyse élémentaire n'ayant pas permis de proposer une structure satisfaisante, nous avons étudié le spectre de masse du dérivé issu de la réaction de Dische avec l'alcool furylique qui, comme le désoxy-2 ribose, se transforme en acétylacroléine dans le milieu réactionnel acide [[3], [9]].

Le pic de masse 418 (48 % du pic de base) correspond à une structure constituée par deux molécules de diphénylamine et par une d'acétylacroléine. Le pic de base à *m/e* 375 résulte de l'élimination d'un fragment acétylium $CH_3-C\equiv O^+$ qui donne d'autre part un pic plus important à *m/e* 43. Ces résultats sont en accord avec **3**, une des trois formules proposées [[2], [3]] :

$$CH_3-CO-CH=CH-CH(C_6H_4-NH-C_6H_5)_2 \quad \mathbf{3.}$$

Les pics à *m/e* 349 et 283 proviennent vraisemblablement du pic à *m/e* 375 par pertes respectives d'une molécule d'acétylène et d'un ion anilinium. Ces éliminations s'accompagnent probablement de réarrangements. Cependant, on remarque la présence d'une série de pics de très faibles intensités, de masses supérieures à 418. En particulier, les pics de masse 578 et 498 correspondraient respectivement à trois et à deux molécules d'acétylacroléine pour deux molécules de diphénylamine.

En dehors de ces deux produits secondaires, nous pensons donc avoir surtout isolé la base dont l'oxydation par l'air fournit le carbinol donnant un cation vivement coloré en milieu acide. La fraction recristallisée ne donne pas de pic correspondant au carbinol à *m/e* 434, mais le pic situé à *m/e* 416 indique la présence de la « base imine » **4** résultant de la perte d'une molécule d'eau par le carbinol et fournissant directement, comme ce dernier, le carbocation coloré en milieu acide, sans oxydation préalable.

$$CH_3-CO-CH=CH-C(=C_6H_4=N-C_6H_5)-C_6H_4-NH-C_6H_5 \quad \mathbf{4.}$$

L'étude du spectre de RMN ne permettant ni de confirmer, ni d'infirmer la structure **3** établie par spectrométrie de masse, nous avons cherché à savoir si la présence d'hydrogènes mobiles en α par rapport à la fonction cétone et permettant la condensation avec une deuxième et une troisième molécule d'acétylacroléine, était indispensable pour l'apparition de la coloration spécifique (λ_{max} à 594 nm).

A cet effet, le diméthoxy-2.5 tertiobutyl-2 dihydro-2.5 furanne a été préparé, lequel en milieu acide, conduit à la pivaloylacroléine ne possédant pas d'hydrogène mobile.

Il est à noter que lors de la synthèse de ce dihydrofuranne, nous n'avons pas réussi à éliminer totalement son isomère tertiobutylé en 3. Cependant, en milieu acide, ce dérivé s'ouvre pour donner le tertiobutyl-2 butènedial ne présentant pas davantage de possibilités d'énolisation.

Dans le réactif de Dische à la diphénylamine, le maximum d'absorption enregistré avec le diméthoxy-2.5 tertiobutyl-2 dihydro-2.5 furanne se situe à 596 nm : il est identique, aux erreurs expérimentales près, à ceux que l'on obtient avec l'alcool furylique qui conduit à l'acétylacroléine dans le milieu réactionnel acide (λ_{max} = 594 nm), ou avec le diméthoxy-2.5 *n*-propyl-2 dihydro-2.5 furanne qui donne la butyrylacroléine dans les mêmes conditions (λ_{max} = 591 nm) (3), De même, le diméthoxy-2.5 dihydro-2.5 furanne dont l'ouverture en milieu acide conduit au butènedial fait apparaître un maximum d'absorption très voisin, à 604 nm (3). La présence d'un carbonyle énolisable n'est donc pas indispensable pour que la réaction de Dische ait lieu; on constate aussi que le radical hydrocarboné lié au carbonyle cétonique n'influe guère sur la coloration observée, ce qui confirme bien la structure **3**.

En conclusion, les formules **1**, **2** et **3** proposées dans cette Note pour les produits isolés sont bien en accord avec tous les résultats que nous avons obtenus précédemment [(2), (3), (4), (6), (7)].

(*) Séance du 25 mars 1974.

(1) Z. DISCHE, *Mikrochemie*, 8, 1930, p. 4.
(2) C. IZARD, P. RUMPF et C. VIEL, *Comptes rendus*, 271, série D, 1970, p. 1326.
(3) C. IZARD-VERCHÈRE, P. RUMPF et C. VIEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2134.
(4) C. RIOUX-LACOSTE, C. IZARD-VERCHÈRE, P. RUMPF et C. VIEL, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1621.
(5) K. ALBRECHT, *Chem. Ber.*, 21, 1888, p. 3292.
(6) C. IZARD-VERCHÈRE, P. RUMPF et C. VIEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2118.
(7) C. IZARD-VERCHÈRE et C. VIEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 2122.
(8) R. E. DERIAZ, M. STACEY, E. G. TEECE et L. F. WIGGINS, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1222.
(9) L. BIRKHOFER et R. DUTZ, *Ann. Chem.*, 657, 1962, p. 94.

Centre d'Études et de Recherches
de Chimie Organique Appliquée,
C. N. R. S.,
2, *rue Henry-Dunant,*
94320 *Thiais.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouveaux pyrochlores thio et oxyfluorés contenant du mercure divalent* : $Hg_2Ni_2F_6S$ *et* $Hg_2Ni_2F_6O$. Note (*) de MM. **Frédéric Champlon, Dominique Bernard, Jean Panneticr** et **Jacques Lucas**, présentée par M. Georges Chaudron.

Exploitant l'idée que le réseau pyrochlore $A_2B_2X_6X'$ est constitué de deux sous-réseaux $(A_2X')^{q+}$ et $(B_2X_6)^{q-}$, il a été possible de synthétiser $Hg_2Ni_2F_6S$ et $Hg_2Ni_2F_6O$. Dans ces deux nouveaux composés, les cations géants Hg_2O^{2+} et Hg_2S^{2+} décrivent un réseau de type anti-cristobalite, le mercure divalent étant fortement hybridé *sp*. Ces cations géants s'imbriquent avec le réseau d'octaèdres tridimensionnel $(Ni_2F_6)^{2-}$. L'étude structurale effectuée sur diagramme de poudre conduit à des valeurs de facteur de $R = 4\ \%$ pour $Hg_2Ni_2F_6S$ et $R = 8\ \%$ pour $Hg_2Ni_2F_6O$, en utilisant les positions classiques pour les atomes A, B, X, X' du réseau $A_2B_2X_6X'$.

Les seuls oxydes à structure pyrochlore contenant du mercure divalent Hg^{2+} ont été préparés par A. W. Sleight [(1), (2)] : $Hg_2Nb_2O_7$, $Hg_2Ta_2O_7$, $Hg_2Sb_2O_7$ sont cubiques, $Hg_2V_2O_7$ monoclinique, préparé sous pression, est apparenté au pyrochlore. Nous avons précédemment synthétisé et caractérisé la famille $Cd_2M_2F_6S$ (3), avec M = métal de transition divalent, exploitant l'idée que le réseau $A_2B_2X_6X'$ du pyrochlore pouvait être décomposé en deux sous-réseaux pratiquement indépendants : $(A_2X')^{q+}$ et $(B_2X_6)^{q-}$ [(1), (4)]. Les seules contraintes sont :

1° de construire un cation géant $(A_2X')^{q+}$, de type anti-cristobalite, X' étant un anion dans un site de symétrie T_d, A un cation de symétrie D_{3d}, coordiné 8 avec deux liaisons courtes A–X' et six liaisons plus longues A–X;

2° de réaliser un anion géant $(B_2X_6)^{q-}$, constitué par une charpente d'octaèdres BX_6 telle que le volume de celui-ci soit compatible avec le motif $(A_2X')^{q+}$ avec lequel il doit s'imbriquer.

Ces conditions sont réalisées dans les composés pyrochlores suivants :

$Cd_2Nb_2O_7$:	$(Cd_2O)^{2+}$,	$(Nb_2O_6)^{2-}$;	
$Cd_2Nb_2O_6S$:	$(Cd_2S)^{2+}$,	$(Nb_2O_6)^{2-}$,	
$Hg_2M_2O_7$:	$(Hg_2O)^{2+}$,	$(M_2O_6)^{2-}$,	(M = Nb, Ta, Sb),
$Cd_2M'_2F_6S$:	$(Cd_2S)^{2+}$,	$(M'_2F_6)^{2-}$;	(M' = Fe, Co, Ni, Zn, Mn, Cu).

Par contre, nous avons tenté, sans succès, la préparation de la série $Cd_2M'_2F_6O$, et A. W. Sleight n'a pu synthétiser le composé $Hg_2Nb_2O_6S$, ces échecs étant vraisemblablement dus, soit à l'instabilité des composés de départ, soit à la trop grande différence de volume des sous-réseaux. Il existe notamment peu de pyrochlores au mercure, les sels de mercure étant peu stables. Utilisant cependant l'un des plus stables, HgF_2, nous avons synthétisé deux nouveaux composés : $Hg_2Ni_2F_6S$ [sous-réseaux $(Hg_2S)^{2+}$ et $(Ni_2F_6)^{2-}$] et $Hg_2Ni_2F_6O$ [sous-réseaux $(Hg_2O)^{2+}$ et $(Ni_2F_6)^{2-}$].

1. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE. — Ces deux nouveaux matériaux pyrochlores ont été obtenus en utilisant les schémas réactionnels suivants :

$$HgO + 2\,NiF_2 + HgF_2 \rightarrow Hg_2Ni_2F_6O,$$

$$HgS + 2\,NiF_2 + HgF_2 \rightarrow Hg_2Ni_2F_6S.$$

Il est également possible d'accéder au même résultat en introduisant O et S par NiO ou NiS; toutefois, cette méthode nécessite l'utilisation d'une plus grande quantité de HgF_2, d'emploi difficile.

Des quantités calculées de produits de départ sont broyées en atmosphère rigoureusement sèche, étant donné le caractère très hygroscopique de HgF_2. Le mélange est ensuite introduit dans un tube d'or que l'on scelle après l'avoir refroidi à la température de l'azote liquide : cette précaution permet d'éviter la formation de vapeur de HgF_2 au moment de la soudure.

Les tubes scellés sont ensuite portés à des températures comprises entre 400 et 500°C, pendant 12 h. Les essais effectués à 800°C ont conduit à la destruction du pyrochlore et à la formation de mercure métallique. Les matériaux obtenus : $Hg_2Ni_2F_6O$ et $Hg_2Ni_2F_6S$ se présentent sous la forme de poudres respectivement brune et jaune stables à l'air, non hygroscopiques.

2. Étude structurale. — Ces composés cristallisent dans le type structural pyrochlore $F\,d\,3\,m$: les paramètres de maille affinés par moindres carrés sont les suivants :

$$Hg_2Ni_2F_6O : \quad a = 10{,}3264(10)\,\text{Å},$$

$$Hg_2Ni_2F_6S : \quad a = 10{,}7075(13)\,\text{Å}.$$

Le chiffre entre parenthèses est l'écart-type sur le paramètre.

En l'absence de monocristaux, nous avons entrepris une étude structurale à partir de mesures d'intensités sur poudre. La structure pyrochlore ne comportant qu'un seul paramètre de position à affiner $x\,(48\,f)$, une étude sur poudre peut conduire à des résultats satisfaisants.

Pour chaque composé, nous avons effectué trois enregistrements et aucun phénomène de lissage n'a été constaté. L'affinement a été mené à l'aide du programme Afpyr [5], à partir de 28 intensités observées dans le cas de $Hg_2Ni_2F_6S$ et de 40 pour $Hg_2Ni_2F_6O$. Les atomes ont été placés dans les positions classiques de la structure : Hg^{2+} en site (16 *d*), S^{2-} en (8 *b*), Ni^{2+} en site (16 *c*) et les F^- en (48 *f*). Toutefois, dans le cas de $Hg_2Ni_2F_6O$, nous avons supposé une répartition statistique des anions O^{2-} et F^- sur les sites 8 *b* et 48 *f*.

Plusieurs cycles d'affinement du facteur d'échelle, du paramètre de position *x* des 48 fluors et des facteurs de température isotrope B (8 *b*), B (16 *c*), B (16 *d*) et B (48 *f*) ont conduit aux résultats consignés dans le tableau.

Tableau

	R (%)	R_{pond} (%)	*x* (48 *f*)	B (8 *b*)	B (16 *c*)	B (48 *f*)	B (16 *d*)
$Hg_2Ni_2F_6S$......	4,05	5,73	0,3152 (25)	$0{,}87 \pm 0{,}75$	$0{,}24 \pm 0{,}28$	$1{,}93 \pm 0{,}83$	$1{,}36 \pm 0{,}08$
$Hg_2Ni_2F_6O$.....	7,93	10,4	0,3165 (42)	$1{,}5 \pm 2{,}6$	$0{,}57 \pm 0{,}30$	$2{,}02 \pm 1{,}03$	$1{,}67 \pm 0{,}09$

Le chiffre entre parenthèses est l'écart-type sur le paramètre de position. Les distances interatomiques les plus représentatives sont les suivantes :

— dans le cas de $Hg_2Ni_2F_6S$, l'ion mercurique Hg^{2+} dans son site D_{3d} est coordiné par deux soufres à une distance $Hg-S = 2{,}318$ Å et six fluors à une distance

$Hg-F = 2{,}738$ Å. Le cation Ni^{2+} est au centre d'un octaèdre légèrement déformé suivant la direction (111), la valeur du paramètre de position est $x = 0{,}315$; l'octaèdre serait parfaitement régulier pour $x = 0{,}3125$. La distance nickel—fluor dans l'octaèdre est $Ni-F = 2{,}017$ Å;

— pour l'oxyfluorure $Hg_2Ni_2F_6O$, la valeur du paramètre de position des anions situés en $(48\,f)\; x = 0{,}316$ montre que l'octaèdre NiF_6 a subi le même type de déformation. La distance $Ni-F = 1{,}95$ Å est ici notablement plus courte. La liaison Hg—O de 2,236 Å est d'un ordre de grandeur comparable à celle trouvée dans $Hg_2Nb_2O_7$ (2,263 Å). La liaison $Hg-F = 2{,}63$ Å est, comme prévu, plus courte que celle trouvée dans le thiofluorure.

L'examen de ces distances appelle deux remarques :

a. Les distances Hg—O et Hg—S résultant de l'association des tétraèdres (OHg_4) ou (SHg_4) sont très courtes, comparativement aux valeurs de la littérature, et montrent le fort caractère covalent de la liaison Hg—O—Hg. Par contre, dans le cas du thiosulfure comme de l'oxysulfure, les six liaisons Hg—F sont très longues et sont l'indice de liaisons très faibles dans ces directions; notons, par exemple, que la liaison Hg—F, dans HgF_2, est de 2,40 Å. Ceci montre bien l'indépendance des deux sous-réseaux.

b. La substitution du sous-réseau $(Hg_2O)^{2+}$ par $(Hg_2S)^{2+}$ ne change pratiquement pas la symétrie des octaèdres NiF_6, mais, par contre, dilate notablement la liaison Ni—F qui passe de 1,95 Å, dans l'oxyfluorure, à 2,017 Å, dans le thiosulfure. Ceci indique une certaine élasticité de la liaison pour un même type de symétrie et d'environnement.

3. Discussion. — L'existence de ce type de composés résultant de l'association d'un réseau sulfuré ou oxygéné et d'un réseau fluoré confirme bien le modèle à deux sous-réseaux proposé par A. W. Sleight et confirmé, par calcul d'énergie électrostatique, par J. Pannetier.

Les possibilités d'imbrication sont pratiquement illimitées à condition d'utiliser des atomes dont les volumes, les possibilités d'hybridation soient convenables. A ce propos, il est remarquable de noter la stabilité de ces dérivés du mercure contenant les cations géants Hg_2O^{2+} ou Hg_2S^{2+}. Cette stabilité est due à la nature du polyèdre proposé à Hg^{2+} (d^{10}) dans le site $(16\,d)$ (symétrie D_{3d}) du pyrochlore. Ce site à 6 + 2 voisins, avec deux liaisons courtes et six liaisons longues, montre l'existence de très fortes liaisons sp_σ suivant les directions (111) responsables de la rigidité du motif anticristobalite. Cette étude est actuellement étendue à la série $Hg_2M_2F_6S$ et $Hg_2M_2F_6O$ (M = cation divalent) et sera publiée ultérieurement.

(*) Séance du 11 mars 1974.

(1) A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 1704.
(2) A. W. Sleight, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 827.
(3) J. Pannetier, Y. Calage et J. Lucas, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 57.
(4) J. Pannetier, *J. Phys. Chem. Solids*, 34, 1973, p. 583.
(5) J. Pannetier, *Thèse d'État*, Rennes, 1974.

Laboratoire de Chimie minérale D,
Équipe de Recherche associée au C. N. R. S.,
Université de Rennes,
U. E. R.,
« Structure et Propriétés de la Matière »,
avenue du Général-Leclerc,
35031 *Rennes-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude du système formé par l'iodure d'argent et l'iodure de zinc.* Note (*) de MM. **Paul-Henri Fourcroy**, **Jacques Rivet** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Construction du diagramme de phases par ATD et diffraction de rayons X à basse et haute température. Mise en évidence d'un composé intermédiaire Ag_2ZnI_4, surstructure du type wurtzite, présentant une décomposition péritectoïde à 196°C. L'eutectique se situe à 322°C pour une composition proche de 53 % en AgI.

Les systèmes formés entre l'iodure d'argent et les iodures des métaux alcalins du groupe I *a* tels que K, Rb et Cs ont fait l'objet de nombreuses recherches durant la dernière décennie. Celles-ci ont abouti à la découverte d'électrolytes solides à faible résistivité. Ces composés, tels que $RbAg_4I_5$, $CsAg_4I_5$ et $NH_4Ag_4I_5$ [(1), (2), (3)], ont une conductivité élevée qui dépend peu de la température et qui ne présente sensiblement pas de discontinuité au niveau de la fusion. Cette conductivité ionique élevée ne peut exister que dans les structures où le cation Ag^+ est réparti de façon désordonnée dans un réseau rigide d'anions I^- associés à des ions de grosseur intermédiaire pour stabiliser la charpente anionique. De telles propriétés existent également dans les composés Ag_2CdI_4 (4) et Ag_2HgI_4 (5) formés entre l'iodure d'argent et les iodures des métaux du groupe II *b*. Si actuellement ces systèmes sont bien connus, nous n'avons par contre trouvé aucune information sur un éventuel composé formé entre AgI et ZnI_2.

TECHNIQUE OPÉRATOIRE. — Des mélanges en proportions variables de AgI et de ZnI_2 ont été préparés, en ampoules de silice scellées sous vide, par union directe des éléments pris en quantités stœchiométriques. Pour empêcher au cours du scellement la sublimation de l'iode, le culot du tube de silice, entouré d'un cordon d'amiante, est plongé durant 5 mn dans un bain d'air liquide. La combinaison est réalisée en élevant lentement la température du four en position inclinée de 100 à 600°C en une semaine. Les préparations sont amenées à la température ambiante par refroidissement lent à l'intérieur du four sur une période d'environ 12 h. Les produits ainsi obtenus sont rassemblés sous forme de masses fondues, d'aspect homogène et de couleur jaunâtre. Leur manipulation ne peut s'effectuer à l'air libre car au contact de l'humidité les échantillons s'altèrent très rapidement.

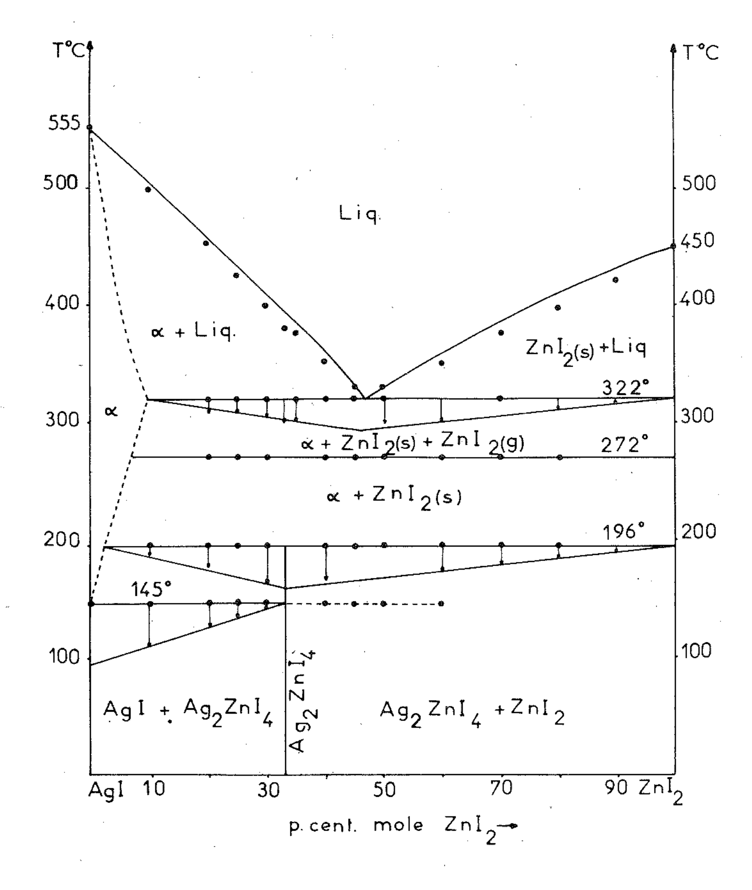
A cause de l'altérabilité à l'air de ces produits, nous avons été amenés à mettre au point une technique de préparation des échantillons destinés à l'obtention des diffractogrammes en chambre de Guinier-Lenné. Les poudres exposées aux rayons X sont contenues dans des microtubes en silice scellés sous vide. Cette chambre chauffante permet d'observer directement les phases qui ne peuvent pas être obtenues par trempe, ce qui est le cas pour le composé AgIα.

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — Le composé intermédiaire qui apparaît dans ce système pour une composition égale à 66,6 % en mole de AgI a été étudié par diffraction de rayons X à température ambiante. Les raies les plus intenses du diffractogramme s'interprètent dans le réseau hexagonal de type wurtzite. Les paramètres sont :

$$a = 4{,}39\ \text{Å}, \qquad c = 7{,}33\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 1{,}669.$$

Cette interprétation ne peut toutefois expliquer l'existence de raies centrales, de faible intensité. Ces dernières auxquelles, d'une part, aucun indice n'a pu être attribué et qui, d'autre part, n'appartiennent pas aux diffractogrammes de AgI et de ZnI_2, mettent en évidence pour ce composé l'existence d'une surstructure.

La maille hexagonale de sous-structure contient une demi-masse formulaire Ag_2ZnI_4.



Étude du diagramme de phases. — La figure reproduit les accidents thermiques enregistrés sur les courbes d'ATD pour chaque composition étudiée. Les valeurs indiquées sont celles observées lors de la montée en température. Au refroidissement des retards importants se produisent. Les accidents caractéristiques des liquidus ne sont généralement observés qu'au cours du refroidissement.

Le composé Ag_2ZnI_4 est stable à la température ambiante. Sa stabilité a été suivie par diffraction de rayons X en chambre chauffante de Guinier-Lenné. Les clichés relevés pour la composition 66,6 % en AgI ainsi que pour des compositions situées de part et d'autre de celle-ci ont permis d'interpréter les courbes d'analyse thermique. Nous avons constaté que Ag_2ZnI_4 subit une décomposition péritectoïde. Les raies caractéristiques de ce composé cessent d'exister sur le diffractogramme à la température de 196°C et simultanément apparaissent les raies caractéristiques de ZnI_2 accompagnées de celles de la

solution solide s'appuyant sur AgI. Toutefois si l'existence de ce domaine d'homogénéité est certaine, son allure reste encore hypothétique. La réaction de décomposition péritectoïde peut s'écrire :

$$Ag_2ZnI_4(s) \underset{\longleftarrow}{\overset{196^{o}C}{\longrightarrow}} 2(AgI + x\,ZnI_2)(s) + (1-2x)\,ZnI_2(s).$$

Les accidents endothermiques de faible intensité, apparaissant en ATD à 272°C lors de la montée en température, trouvent leur explication dans l'étude des diffractogrammes de Guinier-Lenné. En effet, l'analyse attentive de ces clichés montre, à cette température, d'une part la disparition des raies caractéristiques de ZnI_2 et d'autre part la translation brusque et concomitante vers le centre du cliché de l'ensemble des raies de la solution solide α.

La disparition des raies de ZnI_2 est très probablement due à sa sublimation, ce que nous avons par ailleurs vérifié sur un échantillon de ZnI_2 pur. Ce dernier manifeste par ATD un pic de fusion à 450°C alors que ses raies de diffraction X à haute température cessent subitement d'exister à 280°C. Quant à la translation, vers le centre, de l'ensemble des raies de la solution solide α, elle serait due, à 272°C, au départ d'une certaine quantité de ZnI_2 par volatilisation, ce qui aboutirait à une solution solide moins riche en ZnI_2 avec une augmentation du paramètre. En effet, le paramètre de AgI de haute température (cubique centré) est plus grand que celui de la solution solide α.

Un eutectique se manifeste à la température de 322°C ayant pour composition 53 % en AgI.

Enfin, la transformation allotropique de AgI apparaît à la température de 145°C. On notera que cette ligne traverse le composé Ag_2ZnI_4. Ceci semble dû à l'impossibilité de réaliser une synthèse complète qui empêcherait l'existence d'un peu de AgI libre.

Une étude des propriétés électriques du composé Ag_2ZnI_4 est actuellement en cours dans notre laboratoire.

(*) Séance du 11 mars 1974.

(1) J. N. Bradley et P. D. Greene, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 2069 et 63, 1967, p. 424 et 2516.

(2) B. B. Owens et G. R. Argue, *Science*, 157, 1967, p. 308.

(3) H. Wiedersich et S. Geller, *The chemistry of extended defects in non-metallic solids*, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1970, p. 629.

(4) Otsubo Yoshio, Nitta Atsuhiko, Keneko Motohisa, Iwata Yasuhisa et Ueki Akira, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 69, 1966, p. 1716.

(5) J. A. A. Katelaar, *Z. Kristall.*, (A) 87, 1934, p. 436.

Laboratoire de Chimie minérale structurale,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 200,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
4, avenue de l'Observatoire,
75270 Paris-Cedex 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Le polymorphisme de la potasse. Incidence du monohydrate.*

Note (*) de Mme **Catherine Bec**, MM. **Jean-Jacques Counioux**, **Gérard Papin** et **Albert Sebaoun**, transmise par M. Georges Champetier.

Trois formes cristallines de KOH anhydre sont signalées dans la bibliographie. Deux d'entre elles sont retrouvées et leur domaine de stabilité précisé : KOH α monoclinique (stable à température ambiante) se transforme à 244°C en KOH β cubique qui fond à 404°C.

La troisième variété, indexée par Ernst et Schober dans le système orthorhombique est, en fait, un mélange de KOH α, de monohydrate de la potasse et de carbonate.

Le spectre attribué par Hanawalt à KOH anhydre est celui de KOH, H_2O. Nous avons obtenu cette espèce très pure par fusion de zone et établi son diagramme de poudre qui a été indexé dans le système monoclinique.

Le polymorphisme de l'hydroxyde de potassium a fait l'objet d'études nombreuses.

Le premier travail sur la potasse a été effectué en 1939 par Teichert et Klemm (1) et porte sur la potasse β cubique à faces centrées ($a = 5,78$ Å) stable dans un domaine qui s'étend de 244°C à la température de fusion. De cette même époque date aussi un spectre de poudre établi à froid sur KOH anhydre par Hanawalt [(2), (3)]. En 1947, Ernst et Schober (4) attribuent une maille orthorhombique à la potasse α stable à température ambiante. En 1960, ce travail est contesté par Ibers, Kumamoto et Snyder (5). Selon ces auteurs, KOH α présente une maille monoclinique, résultat confirmé par des travaux plus récents [(6), (7)].

Une ambiguïté subsiste car, en plus de la phase β cubique indiscutée, il existerait deux phases basse température, l'une orthorhombique [(2), (3), (4)], l'autre monoclinique [(5), (6), (7)].

Ces études ont généralement été effectuées en parallèle avec celles sur l'hydroxyde de sodium; or, un travail récent (8) a permis de retrouver les trois formes cristallines de la soude et d'en préciser les domaines de stabilité. D'après ce travail, la variété orthorhombique, stable jusqu'à 245°C se transforme progressivement en variété monoclinique; au-dessus de 297°C et jusqu'à la fusion existe la variété cubique.

Tous ces éléments pouvaient laisser penser à un polymorphisme de la potasse analogue à celui de la soude, soit

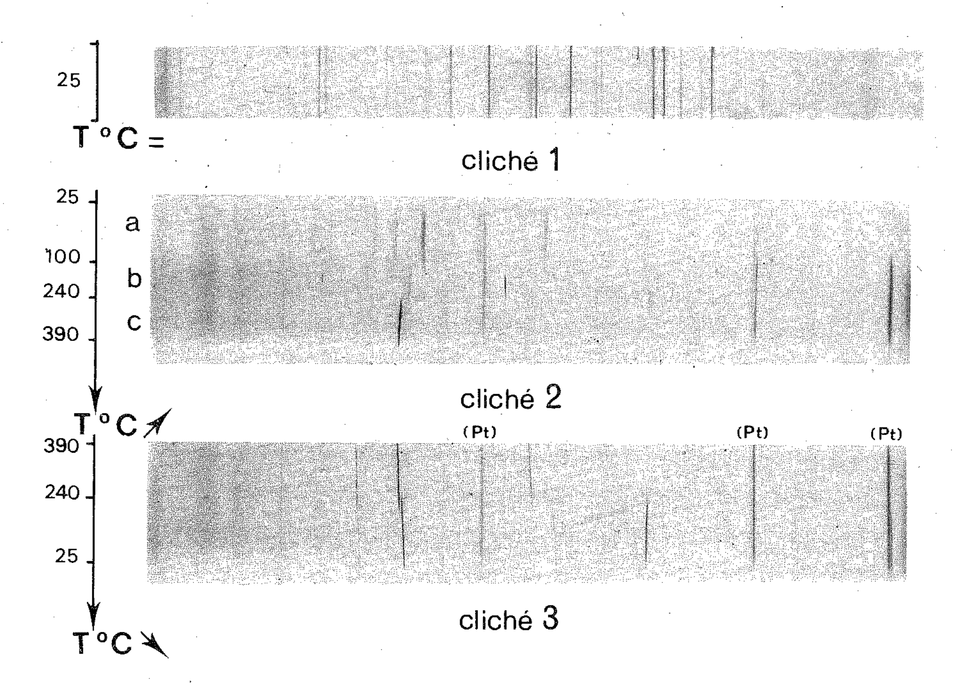
$$KOH_{ortho} \rightleftarrows KOH_{mono} \rightleftarrows KOH_{cubique}.$$

Nous avons donc repris cette étude conjointement par analyse thermique différentielle et par diffraction de rayons X à températures croissantes puis décroissantes (dans une chambre Guinier-Lenné). Dans ce travail, l'échantillon placé dans un tube d'argent est préalablement déshydraté sous courant d'azote R vers 400°C. Les spectres de rayons X sont effectués en atmosphère d'azote purifié ou d'argon. La grille support est en or ou en platine; la potasse, broyée en boîte à gants, est fixée par compression en présence de xylène qui sert de liant provisoire.

Les diffractogrammes de rayons X montrent, à froid, selon les cas, soit la coexistence des raies de deux phases (*cliché* 1), l'une monoclinique [(5), (6), (7)], l'autre correspondant à la fiche A. S. T. M. 1.1054 [(2), (3)], soit uniquement les raies de la phase décrite dans la fiche 1.1054 (*cliché* 2 *a*).

Lors du chauffage, cette dernière espèce disparaît (*cliché* 2 *b*), les raies de la phase monoclinique persistant jusqu'à la transformation à 244°C, puis apparaissent celles de KOH β cubique (*cliché* 2 *c*). Au refroidissement (*cliché* 3), KOH β → KOH α monoclinique mais la phase correspondant à la fiche 1.1054 n'apparaît pas.

De plus, nos mesures d'A. T. D. confirment les résultats de Michaud ([9]) qui ne signale qu'une seule transformation (à 244°C) avant la fusion (à 404°C).



Spectres de diffraction X de KOH

Enfin, nos essais pour indexer les raies de la phase décrite sur la fiche A. S. T. M. 1.1054 dans le système orthorhombique avec la maille donnée par Ernst et Schober se sont révélés infructueux.

Pour faire la synthèse des résultats bibliographiques et de nos observations, nous avons été amenés à considérer l'intervention d'une impureté. Tous les auteurs signalent la forte réactivité de la potasse et notamment sa très grande aptitude à fixer l'eau et le gaz carbonique. L'examen des systèmes binaires KOH-K_2CO_3 ([10]) et KOH-H_2O [([7]), ([9])] nous a conduits à l'identification par diagramme de poudre de la phase KOH, H_2O (l'hydrate le plus proche de l'espèce anhydre).

Le monohydrate étudié ([11]) a été préparé par déshydratation d'une solution titrée de potasse puis purifiée par fusion de zone dans une gaine de téflon. Il s'agit d'un produit exempt de carbonate dans lequel la fraction molaire de la potasse est 0,500 ± 0,002.

Le diagramme de poudre a été établi et indexé à partir de la maille monoclinique donnée par Clastre ([12]) (tableau).

TABLEAU

Spectre de poudre de KOH, H_2O

N°	I	d_{mes} (Å)	d_{calc} (Å)	$h\ k\ l$
1....	m	4,001	3,984	1 1 0
2....	m	3,713	3,706	0 0 2
			3,705	$\bar{1}$ 0 2
3....	m	3,129	3,128	0 1 2
			3,127	$\bar{1}$ 1 2
4....	F	2,921	2,915	0 2 0
5....	ttf	2,738	2,728	2 0 0
6....	TF	2,680	2,673	1 0 2
			2,672	$\bar{2}$ 0 2
7....	f	2,570	2,571	1 2 0
			2,559	$\bar{1}$ 2 1
8....	ttf	2,482	2,471	2 1 0
9....	f	2,434	2,429	$\bar{2}$ 1 2
10...	m	2,2950	2,2915	0 2 2
			2,2913	$\bar{1}$ 2 2
11...	ttf	1,9976	1,9919	2 2 0
12...	F	1,9712	1,9703	1 2 2
			1,9701	$\bar{1}$ 0 4
			1,9698	$\bar{2}$ 2 0
13...	m	1,8279	1,8268	$\bar{3}$ 1 1
			1,8266	$\bar{1}$ 3 1
14...	ttf	1,7665	1,7662	0 1 4
			1,7657	$\bar{2}$ 1 4
15...	ttf	1,7433	1,7360	3 1 0
16...	ttf	1,7214	1,7213	0 3 2
			1,7212	$\bar{1}$ 3 2
17...	m	1,6321	1,6323	$\bar{1}$ 2 4
18...	ttf	1,5978	1,5973	2 2 2
			1,5974	1 0 4
19...	f	1,5489	1,5430	3 2 0
20...	f	1,4559	1,4575	0 4 0
21...	f	1,4030	1,4009	1 2 4
			1,4005	$\bar{3}$ 2 4
22...	f	1,3613	1,3619	1 4 1
			1,3618	$\bar{3}$ 3 2
			1,3618	$\bar{2}$ 2 5
23...	f	1,3419	1,3413	0 3 4
			1,3411	$\bar{2}$ 3 4
24...	f	1,3042	1,3040	$\bar{1}$ 0 6
			1,3039	$\bar{2}$ 0 6
25...	ttf	1,2846	1,2857	2 4 0
			1,2843	$\bar{4}$ 2 1
26...	tf	1,2365	1,2354	4 2 0
			1,2355	0 0 6
27...	tf	1,2186	1,2150	2 2 4
28...	f	1,1363	1,1366	4 1 2
			1,1364	$\bar{5}$ 1 2
			1,1362	$\bar{4}$ 2 5
29...	ttf	–	1,0829	$\bar{1}$ 3 6
			1,0828	$\bar{2}$ 3 6
30...	f	1,0793	1,0769	4 2 2
			1,0768	1 4 4
			1,0767	$\bar{5}$ 2 2
31...	ttf	1,0319	1,0279	3 4 2
			1,0358	4 1 3

Le calcul des distances interréticulaires a été effectué sur ordinateur en tenant compte des extinctions systématiques des réflexions ($h\,0\,l$) pour $l = 2n+1$ et ($o\,k\,o$) pour $k = 2n+1$.

Toutes les raies ont été indexées pour la maille monoclinique de groupe spatial $P\,2_1/C$ avec les paramètres :

$$a = 5{,}80\ \text{Å}, \quad b = 5{,}83\ \text{Å}, \quad c = 7{,}88\ \text{Å}, \quad \beta = 109°50'$$

et un motif 4.

Elles correspondent toutes aux raies attribuées à une forme de KOH anhydre sur la fiche A. S. T. M. 1.1054.

L'espèce orthorhombique décrite par Ernst et Schober correspond à un mélange de phases dont les raies de diffraction ont été sélectionnées en vue de justifier une isotypie présumée avec NaOH.

L'espèce monoclinique est bien KOH α, stable de la température ambiante à 244°C.

En conclusion, nous pouvons décrire ainsi le polymorphisme de l'hydroxyde de potassium :

$$KOH_{monoclinique} \underset{}{\overset{244^{\circ}\,C}{\rightleftarrows}} KOH_{cubique}$$

mais, si l'on ne prend pas de précautions suffisantes, ceci est souvent perturbé par la présence de monohydrate monoclinique.

(*) Séance du 18 février 1974.

(1) W. Teichert et W. Klemm, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 243, 1939, p. 138.
(2) J. D. Hanawalt, H. Rinn et L. K. Frevel, *Anal. Chem.*, 10, 1938, p. 475-512.
(3) A. S. T. M. n° 1.1054.
(4) T. Ernst et R. Schober, *Nachr. Akad. Wiss., Göttingen, Math. Phys. Chem. Abst.*, II, 1947, p. 49.
(5) J. A. Ibers, J. Kumamoto et R. G. Snyder, *J. Chem. Phys.*, 33, (4), 1960, p. 1164.
(6) A. S. T. M. n° 21.645.
(7) M. Michaud, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 89-125.
(8) G. Papin et R. Bouaziz, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 277.
(9) M. Michaud, *Thèse*, Paris, 1968.
(10) C. Ruby, *Thèse*, Lyon, 1969.
(11) J.-J. Counioux, *Thèse*, Lyon, 1973.
(12) J. Clastre, *Cahiers de Physique*, 74, 1956, p. 24.

C. B. :
Laboratoire de Physicochimie minérale I,
associé au C. N. R. S. n° 116,
Université Claude Bernard Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne;*

J.-J. C. et A. S. :
Laboratoire de Physicochimie minérale II,
associé au C. N. R. S. n° 116,
Université Claude Bernard Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre* 1918,
69100 *Villeurbanne;*

G. P. :
Laboratoire de Chimie minérale des Sels,
Université de Paris VI,
Bât. F,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

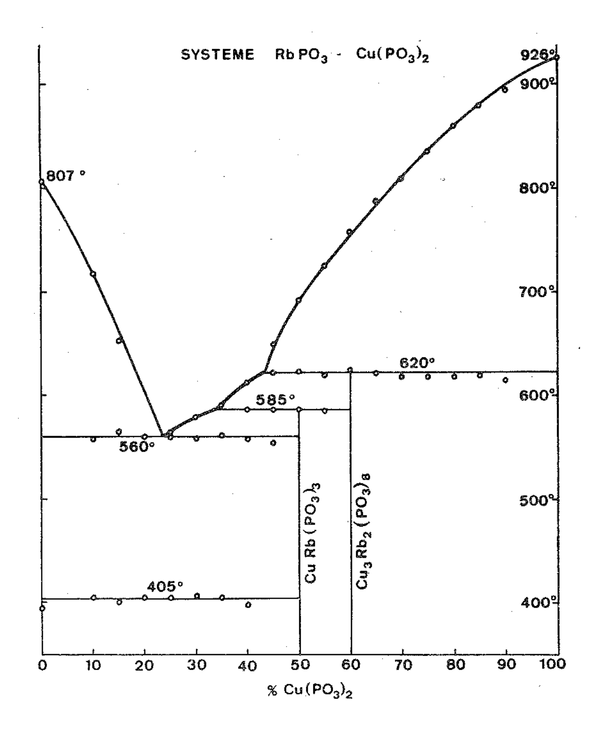
CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système binaire* $RbPO_3$-$Cu(PO_3)_2$. Note (*) de Mlle **Marguerite Laügt**, transmise par M. Louis Néel.

Une nouvelle étude du diagramme d'équilibre $RbPO_3$-$Cu(PO_3)_2$ a mis en évidence l'existence d'un composé de formule $Cu_3Rb_2P_8O_{24}$, triclinique, outre $CuRb(PO_3)_3$ déjà connu. Les paramètres de maille ont pour valeurs :

$$a = 9,797 \text{ Å}, \quad b = 8,035 \text{ Å}, \quad c = 7,256 \text{ Å};$$
$$\alpha = 90,93°, \quad \beta = 110,35°, \quad \gamma = 110,48°.$$

Le groupe spatial est $P\bar{1}$. Ce sel est un octamétaphosphate.

Diagrammes d'équilibre $RbPO_3$-$Cu(PO_3)_2$. — Ce diagramme d'équilibre avait été étudié en 1968, par M. Laügt, M. Scory et A. Durif [1]. Une nouvelle détermination a été effectuée par la méthode de microanalyse thermique différentielle en montée de température, technique qui a permis de mettre en évidence des phénomènes thermiques



qui n'avaient pas été observés lors de la première investigation. Les échantillons étaient des mélanges de $RbPO_3$ et $Cu_2P_4O_{12}$ calcinés pendant plusieurs jours à 350°C dans la zone riche en rubidium, à 500°C dans la zone riche en cuivre, et fréquemment homogénéisés par broyage au cours de ce recuit.

La figure donne une représentation graphique du diagramme d'équilibre, dont les principales caractéristiques sont données dans le tableau I.

TABLEAU I

Principales caractéristiques thermiques du diagramme $RbPO_3$-$Cu(PO_3)_2$

Transformation β $RbPO_3$ → α $RbPO_3$	403°C
Palier eutectique	560
Décomposition de $CuRb(PO_3)_3$	585
Décomposition de $Cu_3Rb_3(PO_3)_8$	620
Fusion de $RbPO_3$	807
Fusion de $Cu(PO_3)_2$	926

Ce diagramme met en évidence l'existence de deux composés définis, de formules $CuRb(PO_3)_3$ et $Cu_3Rb_2(PO_3)_8$. $CuRb(PO_3)_3$ est un polyphosphate à longues chaînes, monoclinique, déjà connu (1).

L'analyse chromatographique de $Cu_3Rb_2(PO_3)_8$ donne les mêmes résultats que pour $Cu_3Cs_2(PO_3)_8$, mis en évidence dans le système $CsPO_3$-$Cu(PO_3)_2$ par M. Laügt et C. Martin (2) : on observe deux taches; l'une correspond à un polyphosphate à longues chaînes, et pourrait être interprétée comme provenant de traces de $CuRb(PO_3)_3$, l'autre, plus intense, correspond à un octamétaphosphate.

PRÉPARATION DE $Cu_3Rb_2(PO_3)_8$. — On obtient $Cu_3Rb_2(PO_3)_8$ par calcination à 300°C du mélange :

$$2\,CuCO_3,\ Cu(OH)_2+Rb_2CO_3+8\,(NH_4)_2HPO_4$$

qui est ensuite porté à 820°C pendant une nuit. Le liquide ainsi obtenu est vétrifié par refroidissement rapide, puis finement broyé, et recuit à 320, puis 400 et enfin 600°C pendant une journée.

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $Cu_3Rb_2(PO_3)_8$. — $Cu_3Rb_2(PO_3)_8$ est triclinique. Son étude cristallographique a été effectuée d'après un diagramme de poudre réalisé sur Philips Norelco à la longueur d'onde du cuivre, par comparaison avec les résultats obtenus précédemment pour l'octamétaphosphate $Cu_3(NH_4)_2P_8O_{24}$, dont la structure cristalline vient d'être déterminée (3).

L'analogie de mailles entre $Cu_3Rb_2(PO_3)_8$, $Cu_3Cs_2(PO_3)_8$ et $Cu_3(NH_4)_2P_8O_{24}$ est suffisante pour que l'on puisse affirmer l'isotypie de ces trois sels.

La formule doit donc être écrite $Cu_3Rb_2P_8O_{24}$.

Les paramètres de mailles de $Cu_3Rb_2P_8O_{24}$ ont pour valeurs :

$$a = 9{,}797 \pm 0{,}004\ \text{Å},$$
$$b = 8{,}035 \pm 0{,}003\ \text{Å},$$
$$c = 7{,}256 \pm 0{,}003\ \text{Å},$$
$$\alpha = 80{,}93 \pm 0{,}03°,$$
$$\beta = 110{,}35 \pm 0{,}03°,$$
$$\gamma = 110{,}48 \pm 0{,}03°,$$
$$V = 501{,}3 \pm 0{,}6\ \text{Å}^3,$$
$$Z = 1$$
$$d_x = 3{,}292 \pm 0{,}004.$$

Le groupe spatial est $P\bar{1}$.

Le tableau II donne le dépouillement du diagramme de poudre de ce composé. Les intensités indiquées sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu.

TABLEAU II

Dépouillement du diagramme de poudre de $Cu_3Rb_2P_8O_{24}$

$h\ k\ l$	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
1 0 0	8,712	8,707	2
0 1 0	–	7,521	–
1 $\bar{1}$ 0	6,851	6,878	11
0 0 1	6,785	6,798	5
$\bar{1}$ 0 1	6,440	6,435	2
$\bar{1}$ 1 1	–	5,725	–
0 1 1	5,144	5,149	12
1 1 0 0 $\bar{1}$ 1	4,955	4,963 4,943	45
1 0 1	4,683	4,687	5
$\bar{2}$ 1 1	4,479	4,448	11
2 $\bar{1}$ 0	4,422	4,429	30
2 0 0	–	4,353	–
$\bar{2}$ 0 1	–	4,342	–
1 1 $\bar{1}$	4,332	4,337	75
1 $\bar{1}$ 1	–	4,261	–
1 $\bar{2}$ 0	3,936	3,399	25
0 2 0	3,754	3,761	6
1 1 1	–	3,744	–
$\bar{1}$ 2 1	3,718	3,722	3
$\bar{1}$ 0 2	3,569	3,572	6
$\bar{2}$ 2 1	3,498	3,500	15
$\bar{1}$ 1 2	–	3,468	–
2 $\bar{2}$ 0	–	3,439	–
0 0 2	3,401	3,399	17
0 2 1	–	3,349	–
2 1 0	3,332	3,335	23
$\bar{2}$ 1 2 2 1 $\bar{1}$	3,303	3,304 3,301	100
$\bar{3}$ 1 1	–	3,241	–
0 $\bar{2}$ 1 2 $\bar{1}$ 1	3,234	3,235 3,234	100
2 0 1	–	3,231	
$\bar{2}$ 0 2	–	3,218	–
1 $\bar{2}$ 1	–	3,163	–
0 1 2	3,148	3,146	28
1 2 0	3,110	3,110	26
3 $\bar{1}$ 0	3,053	3,054	18
0 $\bar{1}$ 2	–	3,051	–
$\bar{3}$ 0 1	3,038	3,038	12
1 1 $\bar{2}$	–	3,029	–
$\bar{3}$ 2 1 1 2 $\bar{1}$	2,916	2,918 2,917	12
3 0 0	2,903	2,902	12
1 0 2 $\bar{2}$ 2 2	2,867	2,873 2,863	45
$\bar{1}$ 2 2	–	2,849	–
$\bar{3}$ 1 2	2,810	2,812	4
2 $\bar{2}$ 1	–	2,765	–
3 $\bar{2}$ 0	–	2,762	–
2 1 1	–	2,759	–
1 $\bar{1}$ 2	2,751	2,749	38
1 2 1	–	2,747	–
2 1 $\bar{2}$	2,702	2,702	2
$\bar{3}$ 0 2	2,658	2,661	11
1 $\bar{3}$ 0	2,644	2,644	15
1 1 2	2,627	2,623	8
$\bar{3}$ 2 2	2,607	2,607	2
$\bar{2}$ 3 1	–	2,591	–
$\bar{1}$ 3 1	–	2,589	–
0 2 2	–	2,575	–
2 $\bar{3}$ 0	2,553	2,553	13
3 1 $\bar{1}$	2,525	2,526	15
0 3 0	–	2,507	–
2 2 0 3 $\bar{1}$ 1	2,481	2,481 2,481	2
0 $\bar{2}$ 2	2,472	2,472	5
3 1 0	2,458	2,457	8
2 2 $\bar{1}$	–	2,455	–
$\bar{4}$ 1 1	2,445	2,446	5
3 0 1	2,409	2,408	5
1 2 $\bar{2}$ $\bar{3}$ 3 1	2,390	2,391 2,390	12
$\bar{1}$ 0 3	–	2,384	–
0 3 1	–	2,384	–
$\bar{2}$ 1 3	2,376	2,378	3
1 $\bar{2}$ 2	2,366	2,365	7
$\bar{1}$ 1 3	2,362	2,363	6
$\bar{4}$ 2 1	–	2,360	–
1 $\bar{3}$ 1	2,353	2,356	2
2 0 2	–	2,344	–
$\bar{2}$ 0 3	2,337	2,335	4
2 $\bar{1}$ 2	–	2,334	–
0 $\bar{3}$ 1	2,324	2,321	3
$\bar{2}$ 3 2 $\bar{4}$ 1 2 3 $\bar{2}$ 1	2,307	2,308 2,308 2,307	4
4 $\bar{1}$ 0	–	2,295	–
$\bar{4}$ 0 1	–	2,294	–
3 $\bar{3}$ 0	–	2,293	–
3 1 $\bar{2}$	2,287	2,287	7
0 0 3	–	2,266	–

$h\ k\ l$	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}
$\bar{4}$ 2 2.....	2,246	2,244	6
$\bar{1}$ 3 2.....		2,244	
$\bar{3}$ 1 3.....	–	2,231	–
2 $\bar{3}$ 1.....	2,227	2,229	9
1 3 0.....		2,228	
2 2 1.....	–	2,224	–
$\bar{3}$ 3 2.....	–	2,219	–
4 $\bar{2}$ 0.....	2,214	2,214	–
1 2 2.....	–	2,209	–
$\bar{2}$ 2 3.....	–	2,205	–
0 1 3.....	–	2,195	–
1 1 $\bar{3}$.....	–	2,192	–
4 0 0.....	–	2,177	–
$\bar{4}$ 0 2.....	2,173	2,171	–
2 2 $\bar{2}$.....	2,166	2,169	3
2 1 2.....	–	2,152	–
0 $\bar{1}$ 3.....	2,146	2,145	15
1 3 $\bar{1}$.....		2,145	
$\bar{3}$ 0 3.....		2,145	
$\bar{1}$ 2 3.....	–	2,144	–
3 1 1.....	–	2,143	–
$\bar{3}$ 2 3.....	2,134	2,132	4
2 $\bar{2}$ 2.....	–	2,131	–
2 1 $\bar{3}$.....	2,106	2,106	–
$\bar{4}$ 3 1.....	2,099	2,097	5
1 3 1.....	–	2,090	–
0 3 2.....	–	2,058	–
1 0 3.....	2,040	2,041	3

(*) Séance du 18 mars 1974.

(1) M. Laügt, M. Scory et A. Durif, *Mat. Res. Bull.*, 3, 1968, p. 963-970.

(2) M. Laügt et C. Martin, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 1525-1534.

(3) M. Laügt et J. C. Guitel, *Z. Kristallogr.* (à paraître).

Laboratoire des Rayons X,
B. P. n° 166,
Centre de Tri,
38042 *Grenoble-Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode générale de synthèse des composés sélénophéniques.* Note (*) de MM. **Paul Cagniant, Pierre Périn** et **Gilbert Kirsch**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs appliquent à la série sélénophénique leur méthode générale de synthèse des hétérocycles séléniés, ils obtiennent le tertiobutyl-2 sélénophène, le phényl-2 sélénophène et le diphényl-2.3 sélénophène. La substitution électrophile des deux premiers a bien lieu en position α et leur permet d'effectuer la synthèse de l'oxo-4 phényl-2 tétrahydro-4.5.6.7 benzo-(*b*) sélénophène. Cette méthode convient particulièrement bien pour préparer rapidement les aryl-2 sélénophènes encore peu connus.

Deux principales méthodes permettent d'accéder aux dérivés sélénophéniques : à partir d'un hétérocycle furannique ou autre (Yur'ev-Perveev) ou par hétérocyclisation (à partir de composés dicarboxylés en -1.4, etc.) ([1]).

Nous avons proposé récemment une méthode simple différente de ces deux groupes qui nous a permis d'effectuer la synthèse d'hétérocycles séléniés polycycliques ([2]) ou complexes ([3]), Dans la présente Note nous en décrivons l'application pour la synthèse des composés sélénophéniques substitués à partir des aldéhydes vinyliques β - halogénés, de $SeNa_2$ et du bromacétate d'éthyle. Dans la série thiophénique à partir des mêmes aldéhydes et des acides mercaptoacétiques une méthode analogue a permis de synthétiser les composés thiophéniques correspondants ([4]).

Dans nos précédentes recherches nous avions indiqué l'obtention d'emblée à partir des chloroaldéhydes (I), des composés hétérocycliques séléniés carbéthoxylés en 2 (II). Dans les cas présentement étudiés le composé obtenu est l'ester aldéhyde (III) qui par cyclodéshydratation thermique (130°) se transforme en l'ester attendu (II) (par simple distillation sous vide). L'ester (II) est hydrolysé en l'acide correspondant qui est décarboxylé (cuivre-quinoléine) en sélénophène substitué (III), obtenu en général avec un rendement global de 35 à 40 %.

Nous avons ainsi obtenu à partir de la chloro-2 tertiobutyl-2 acroléine (I, R = t-C_4H_9, R_1 = H, X = Cl) le carbéthoxy-5 tertiobutyl-2 sélénophène (V), puis l'acide correspondant et le tertiobutyl-2 sélénophène (VI) (90 % de rendement). L'acétylation, suivant Friedel-Crafts, nous conduit à l'acétyl-5 tertiobutyl-2 sélénophène (VII).

A partir de l'aldéhyde cinnamique β-chloré ou β-bromé (I, R = C_6H_5, R_1 = H, X = Cl ou Br) nous obtenons successivement le carbéthoxy-5 phényl-2 sélénophène (VIII), l'acide correspondant et le phényl-2 sélénophène (IX).

La réaction de condensation de l'aldéhyde précédent avec $SeNa_2$ et le bromonitrométhane nous donne d'emblée le nitro-5 phényl-2 sélénophène (X) (60 %), L'acétylation de (IX) suivant Friedel-Crafts nous conduit à l'acétyl-5 phényl-2 sélénophène (XI) réduit facilement (Minlon) en éthyl-5 phényl-2 sélénophène (XII).

La succinoylation de (IX) au moyen de $ClCO(CH_2)_2COOCH_3$ nous conduit à l'ester cétonique (XIII) dont l'acide correspondant est réduit selon Minlon en l'acide (XIV). La cyclisation du chlorure de cet acide (CS_2-$SnCl_4$) nous donne avec 78 % de rendement l'oxo-4 phényl-2 tétraydro-4, 5, 6, 7 benzo-(*b*) sélénophène (XVII), que nous n'avons pu réduire par la technique de Minlon (destruction de la molécule).

A partir de l'ester (XV) on aboutit au diphényl-2.3 sélénophène (XVI).

(V)	$R = C(CH_3)_3$,	$R_1 = H$,	$R_2 = COOC_2H_5$
(VI)	$R = C(CH_3)_3$,	$R_1 = R_2 = H$	
(VII)	$R = C(CH_3)_3$,	$R_1 = H$,	$R_2 = COCH_3$
(VIII)	$R = C_6H_5$,	$R_1 = H$,	$R_2 = COOC_2H_5$
(IX)	$R = C_6H_5$,	$R_1 = R_2 = H$	
(X)	$R = C_6H_5$,	$R_1 = H$,	$R_2 = NO_2$
(XI)	$R = C_6H_5$,	$R_1 = H$,	$R_2 = COCH_3$
(XII)	$R = C_6H_5$	$R_1 = H$	$R_2 = C_2H_5$
(XIII)	$R = C_6H_5$,	$R_1 = H$,	$R_2 = CO(CH_2)_2COOCH_3$
(XIV)	$R = C_6H_5$,	$R_1 = H$,	$R_2 = (CH_2)C_3OOH$
(XV)	$R = R_1 = C_6H_5$,		$R_2 = COOC_2H_5$
(XVI)	$R = R_1 = C_6H_5$,		$R_2 = H$

(XVII)

La structure des composés obtenus a été vérifiée par analyse centésimale et par spectrographie ultraviolette, infrarouge et de RMN [5].

L'extension de cette méthode à d'autres aldéhydes ou cétones vinyliques β-halogénés et aux esters aliphatiques ou arylaliphatiques halogénés est en cours [6].

Description des composés nouveaux obtenus :

(V) $C_{11}H_{16}O_2Se$, É $_{16}$157,5-158°, n_D^{20} 1,5249; acide correspondant $C_9H_{12}O_2Se$, paillettes beiges (MeOH aq.), F 139°.

(VI) $C_8H_{12}Se$, É $_{16}$70°, n_D^{20} 1,5317, huile incolore réfringente.

(VII) $C_{10}H_{14}OSe$, É $_{24}$152°, n_D^{20} 1,5559; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{14}O_4SeN_4$, cristaux rouge orangé (benzène-alcool), F_{inst} 232°.

(VIII) $C_{13}H_{12}O_2Se$, É $_{2,6}$172°, paillettes incolores (alcool), F 50,5°; acide corespondant $C_{11}H_8O_2Se$, paillettes incolores (alcool), F 199,5°.

(IX) $C_{10}H_8Se$, $É_{16}$ 140°, paillettes incolores (alcool), F 43°, (F 38° (7)).

(X) $C_{10}H_7O_2SeN$, paillettes brunes (alcool), F 110°.

Méthylcétone (XI) $C_{12}H_{10}OSe$, $É_{7,2}$ 195°, paillettes incolores (alcool), F 120°; oxime $C_{12}H_{11}OSeN$, paillettes incolores (benzène - éther de pétrole), F 212°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{18}H_{14}O_4SeN_4$, cristaux rouge grenat (benzène-alcool), F_{inst} 237°.

(XII) $C_{12}H_{12}Se$, $É_{2,2}$ 135°, paillettes beiges (MeOH), F 30°.

(XIII) $C_{15}H_{14}O_3Se$, $É_{1,7}$ 220°, paillettes incolores (alcool), F 107°; acide correspondant $C_{14}H_{14}O_3Se$, paillettes incolores (alcool), F 214°.

(XIV) $C_{14}H_{14}O_2Se$, $É_{2,6}$ 228°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 100°; amide de cet acide $C_{14}H_{15}OSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 152,5°.

(XVII) $C_{14}H_{13}OSeN$, $É_{2,5}$ 215°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 117°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{20}H_{16}O_4SeN_4$, paillettes rouge-sang (benzène), F_{inst} 278°.

Aldéhyde α-phényl-β-chlorocinnamique (I, $R = R_1 = C_6H_5$, X = Cl) $C_{15}H_{11}OCl$, paillettes incolores (alcool), F 148° [avec X = Br, F 165° (7)].

(XV) $C_{19}H_{16}O_2Se$, $É_{3,6}$ 220°, n_D^{20} 1,5802, huile impure, obtenue en mélange avec l'ester aldéhyde; acide correspondant $C_{17}H_{12}O_2Se$, paillettes beiges (alcool), F_{inst} 240°.

(XVI) $C_{16}H_{12}Se$, $É_{4,5}$ 190°, paillettes jaune pâle (alcool), F 87°.

(*) Séance du 4 mars 1974.

(1) N. N. Magdesieva, *Advances in Selenophène Chemistry*, dans *Advances in Heterocyclic Chemistry*, éd. A. R. Katritsky et A. J. Boulton, 12, 1970, p. 1-41.

(2) P. Cagniant, P. Perin, G. Kirsch et Mme D. Cagniant, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 37.

(3) P. Cagniant, P. Perin et G. Kirsch, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1011.

(4) N. D. Trieu et S. Hauptmann, *Z. Chem.*, 13, 1973, p. 57.

(5) P. Perin, *Thèse de 3e cycle* (en cours).

(6) A paraître prochainement dans ce recueil.

(7) Y. K. Yur'ev, N. N. Mezentsova, T. A. Melent'eva et E. G. Treshkova, *Zhur. Obshchei Khim*, 27, 1957, p. 2260.

(8) Z. Arnold et A. Holy, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 26, 1961, p. 3059.

Université de Metz,
Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie organique,
île du Saulcy,
5700 *Metz.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique de la décarboxylation de bases de Schiff d'acides α-aminés. Cas de la* N-*salicylidène-d,l-valine*. Note (*) de MM. **Michel Malherbe** et **Georges Chatelus** présentée par M. Georges Champetier.

Lors d'un précédent travail sur la décarboxylation d'un acide α-aminé en présence d'une cétone (1), nous avions rappelé le rôle important de la base de Schiff intermédiaire. Nous poursuivons cette étude en opérant cette fois directement à partir d'une telle base.

A notre connaissance peu d'auteurs ont étudié la décarboxylation des bases de Schiff d'acides α-aminés. Nous citerons :

— Emoto et Ando (2) : base de l'O-méthylsérine avec l'hydroxy-2 naphtaldéhyde-1;

— Gautret de la Moricière et Chatelus (3) : N-benzylidènelysine.

La N-salicylidènevaline est un composé connu, facilement isolable parce que stabilisé par liaison hydrogène interne. Nous l'avons préparé, d'après la méthode de Mac Intire (4), en agitant la valine à la température ordinaire avec un excès d'aldéhyde salicylique dans l'éthanol, jusqu'à disparition de la phase solide. Sa synthèse a été aussi décrite par Heinert et Martell (5).

ESSAIS DE DÉCARBOXYLATION. — Dans les conditions expérimentales choisies, et avec les solvants utilisés, la N-salicylidènevaline est soluble; la réaction a donc lieu en phase homogène, ce qui est particulièrement avantageux pour les mesures cinétiques.

Nous rappelons la méthode suivie.

Un courant d'azote de débit constant entraîne l'anhydride carbonique dégagé qui est fixé sur de la chaux sodée dont on mesure l'augmentation de masse en fonction du temps. On trace la courbe représentant la fonction :

$$\text{Log}\frac{1}{1-\text{D}} = f(t),$$

D étant le rapport molaire CO_2 apparu/CO_2 théorique à l'instant t. On vérifie que dans l'intervalle $0 < \text{D} < 0{,}8\text{-}0{,}9$ cette courbe est une droite. La réaction obéit donc à une loi cinétique d'ordre 1. Le cœfficient angulaire de cette droite est la constante de vitesse de départ d'anhydride carbonique.

Nous donnons quelques résultats, en indiquant le solvant et la constante de vitesse k obtenue.

CONDITIONS DES ESSAIS. — N-salicylidènevaline : 0,003 mole en solution dans 50 ml de solvant à la température de réaction de 125°C.

TABLEAU

Solvant	D % en 2 h	$10^4 k$ (s^{-1})
Diméthylsulfoxyde	97	6,7
Hexaméthylphosphotriamide	96	6,3
N, N-Diméthylacétamide	93	6,2
Tétraméthylènesulfoxyde	95	6,0
N, N-Diméthylformamide	90	5.5
Sulfolanne	82	3,0
Triéthylèneglycol	82	2,8

Le diméthylsulfoxyde est le milieu le plus favorable. Il avait déjà été employé pour de telles réactions par les auteurs cités en (2) et (3).

PRODUITS DE RÉACTION. — Nous effectuons la recherche des imines et des amines par chromatographie.

D'une part, un échantillon du mélange réactionnel est chromatographié sur couche mince de gel de silice. Le chromatogramme, après élution par un mélange de butanol-1, acide acétique et eau, est révélé par pulvérisation d'un réactif à la ninhydrine. Il est identifié comme étant celui de l'isobutylamine seule.

D'autre part, un échantillon du même mélange réactionnel est chromatographié sur une couche mince identique. Le chromatogramme, après élution par du butanol-1 pur est examiné sous irradiation ultraviolette. Il est identifié comme étant celui de la N-salicylidèneisobutylamine seule :

Cette méthode exigeant de posséder un échantillon de cette imine, nous avons préparé cette dernière.

L'isobutylamine est obtenue par hydrolyse de cette dernière au cours de l'élution dans la première analyse chromatographique décrite ci-dessus.

Nous identifions donc une seule imine : celle de décarboxylation « normale »,

(*) Séance du 4 mars 1974.

(1) M. MALHERBE et G. CHATELUS, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 1237.
(2) S. EMOTO et M. ANDO, *J. Agr. Chem. Soc. Jap.*, 35, 1961, p. 957.
(3) G. GAUTRET DE LA MORICIÈRE et G. CHATELUS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 4421.
(4) F. C. MAC INTIRE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1377.
(5) D. HEINERT et A. E. MARTELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3257.

École Nationale Supérieure de Chimie,
71, boulevard Cote-Blatin,
63000 Clermont-Ferrand.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Échange de coordinats et synthèse de complexes pseudoasymétriques présentant deux plans de chiralité en série du titanocène.* Note (*) de MM. **Alain Dormond**, **Ou-Khan** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des organolithiens dérivés de fulvènes sur $CpTiCl_3$ et Cp_2TiCl_2 entraîne un échange des coordinats cyclopentadiényle. Cette possibilité est utilisée pour atteindre des complexes pseudoasymétriques présentant deux plans de chiralité du type (Rp, Sp) $(h^5\text{-Cp}')_2$ TiClO Φ.

Lors de la préparation des dichlorures de titanocène dissymétriques $(h^5\text{-Cp})$ $(h^5\text{-Cp}')$ $TiCl_2$ par condensation de $(h^5\text{-Cp})$ $TiCl_3$ sur les organolithiens dérivant de fulvènes [(1), (2)], nous avons observé la formation de quantités variables des dichlorures symétriques :

$$(h^5\text{-Cp})\,TiCl_3 + Cp'\,Li \rightarrow (h^5\text{-Cp})\,(h^5\text{-Cp}')\,TiCl_2 + (h^5\text{-Cp}')_2\,TiCl_2.$$

Le pourcentage du composé $(h^5\text{-Cp}')_2$ $TiCl_2$ obtenu, en partant de quantités stœchiométriques, varie de 5 à 20 %. Ce pourcentage dépend de la nature du reste Cp' et croît dans l'ordre :

ϕ ϕ < Me Me < Me Me Me

Cette séquence correspond à un accroissement de l'effet donneur du coordinat cyclopentadiényle. La formation des dichlorures symétriques peut s'interpréter soit par un échange direct des coordinats π, soit, plus vraisemblablement, par la formation d'intermédiaires $(h^5\text{-Cp})$ $(h^5\text{-Cp}')$ Ti $(h^1\text{-Cp}')$ Cl ou $(h^5\text{-Cp})$ $(h^5\text{-Cp}')$ Ti $(h^1\text{-Cp}')_2$.

L'analyse RMN a en effet montré que la structure $(h^5\text{-Cp})_2$ Ti $(h^1\text{-Cp})_2$ est stéréolabile (3) et l'échange σ, π des coordinats cyclopentadiényle doit être rapide. L'action ultime de HCl en fin de réaction élimine les deux groupes cyclopentadiényle σ liés.

Nous avons étudié plus systématiquement ces réactions d'échange au départ de Cp_2TiCl_2 qui est plus accessible que $(h^5\text{-Cp})$ $TiCl_3$. Le fulvène est réduit par la quantité stœchiométrique de $LiAlH_4$ dans l'éther et l'organométallique obtenu est versé lentement dans une solution de Cp_2TiCl_2 dans le THF.

Le mélange est traité par une solution chlorhydrique. La phase organique est filtrée sur gel de silice. Les deux dichlorures sont séparés par chromatographie en couche mince sur gel de silice (éluant : CCl_4/C_6H_6/hexane/éther : 50/30/30/10 acidifié par HCl gazeux). Ils ont été identifiés dans chaque cas avec des échantillons authentiques de $(h^5\text{-Cp})$ $(h^5\text{-Cp}')$ $TiCl_2$ et $(h^5\text{-Cp}')_2$ $TiCl_2$ obtenus respectivement au départ de $CpTiCl_3$ ou $TiCl_4$ (4). Les proportions relatives obtenues sont indiquées au tableau I.

Ce tableau montre que l'importance de la réaction d'échange croît très nettement avec l'effet électrodonneur du reste cyclopentadiényle qui est opposé à Cp_2TiCl_2. Lorsque ce reste porte un substituant méthyle et un substituant isopropyle il suffit d'opposer

2 molécules de réactif à une molécule de Cp_2TiCl_2 pour obtenir 85 % de produit brut contenant presque uniquement le composé résultant d'un double échange. Dans ce cas le dérivé $(h^5\text{-}Cp')_2\,TiCl_2$ est d'ailleurs un mélange de deux complexes : le dérivé racémique **1** *a* et le dérivé méso **1** *b*. Ces deux complexes n'ont pu être séparés à partir du

TABLEAU I

Fulvène	rapport $\frac{\text{fulvène}}{Cp_2TiCl_2}$	R^t brut*	% $(h^5\text{-}Cp')_2TiCl_2$**
(ϕ)(ϕ)	1	20	10
	2	35	35
(Me)(Me)	1	65	15
	2	80	75
	3	85	>95
Me (Me)(Me)	1	80	20
	2	85	>95

(*) Rdt brut : quantités de $(h^5\text{-}Cp)\,(h^5\text{-}Cp')\,TiCl_2+(h^5\text{-}Cp')_2TiCl_2$ par rapport à Cp_2TiCl_2 utilisé.

(**) Dans le mélange brut.

mélange brut. Mais nous avons pu les isoler séparément après une transformation chimique préalable :

Le mélange des deux diastéréoisomères **1** *a* et **1** *b* est opposé au phénol en présence d'amidure de sodium ([1]). Le produit brut de la réaction est chromatographié sur couche mince de silice (éluant : éther/pentane 2/98). Après quatre élutions successives sur la même plaque, on sépare trois produits : F 147, 104 et 116°C (classés par R_f décroissant).

1a: Cl–Ti–Cl → 2a: Cl–Ti–Oϕ

1b: Cl–Ti–Cl → 2b: Cl–Ti–Oϕ ; 2c: Oϕ–Ti–Cl

Le spectre RMN du dérivé F 104°C montre une différenciation très nette des signaux des deux groupes $-CH_3$ portés par les coordinats cyclopentadiényle. Il correspond obligatoirement à la structure racémique **2** *a* pour laquelle les groupes $-CH_3$ et $-CH(CH_3)_2$ sont diastéréotopes.

Le spectre RMN des composés F 147 et 116°C ne montre pas de découblement. Ces deux composés sont donc les formes pseudoasymétriques **2** *b* et **2** *c* qui correspondent aux deux arrangements.

```
        Cl                         OΦ
        :                          :
Rp —— Ti —— Sp        et     Rp —— Ti —— Sp
        :                          :
        OΦ                         Cl
```

Les chiralités (Rp et Sp) relatives aux coordinats π sont opposées dans ces deux structures mais la molécule présente un plan de symétrie et les groupes substituants sont énantiotopes.

Les trois composés $(MeC_5H_3CHMe_2)_2$ $TiClOC_6H_5$ sont traités par HCl en solution benzénique. Le dérivé F 104°C donne le dichlorure **1** *a*, F 200°C. Les deux dérivés F 147 et 116°C donnent un même dichlorure **1** *b* F 143°C. Ces transformations établissent sans ambiguïté les configurations relatives des dichlorures **1** *a* et **1** *b*.

Le tableau II domne les caractéristiques RMN essentielles des composés **1** *a* à **2** *c*. Les signaux des protons des cycles cyclopentadiényle et des groupes phényle n'ont pas été reportés.

TABLEAU II

($\delta \times 10^6$)

Composé et solvant	F°C	H [a]	CH_3 [b]	$(CH_3)_2$ [a]
1a	200	3,05 (m)	2,19 (s)	1,05 (d) ; 1,20 (d)
1b	143	3,05 (m)	2,18 (s)	1,C8 (d) ; 1,22 (d)
2a	104	"	2,00 (s) ; 2,13 (s)	1,11 (m) [c]
2b ou c	147	3,05 (m)	2,00 (s)	1,04 (d) ; 1,14 (d)
2c ou b	116	2,66 (m)	2,13 (s)	1,04 (d) ; 1,10 (d)

a : groupe isopropyle; *b* : groupe méthyle; *c* : massif complexe non résolu caractéristique d'une double diastéréotopie.

Solvant : **1** *a* et **1** *b* : $CDCl_3$; **2** *a*, **2** *b* et **2** *c* : CCl_4. Référence interne TMS; m : multiplet; s : singulet; d : doublet.

La possibilité d'isolement des deux structures pseudoasymétriques **2** *b* et **2** *c* apporte un nouvel exemple de la stéréostabilité des complexes quasi-tétraédriques du titane. Ces deux structures représentent, à notre connaissance, le premier exemple de pseudoasymétrie liée à l'existence de deux plans de chiralité, mais nous avons récemment signalé ailleurs le cas d'une pseudoasymétrie liée à l'existence de deux centres de chiralité ([5]).

L'identification des deux structures **2** *b* et **2** *c* ne peut être avancée à partir des seules données spectroscopiques. Seule une analyse cristallographique pourra autoriser cette identification.

(*) Séance du 18 février 1974.

(1) J. Tirouflet, A. Dormond, J. C. Leblanc et F. Le Moigne, *Tetr. Lett.*, 1973, p. 257.
(2) F. Le Moigne, A. Dormond, J. C. Leblanc, C. Moïse et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 54, 1973, p. C 13.
(3) J. L. Calderon, F. A. Cotton et J. Takats, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 3587.
(4) M. F. Sullivan et W. F. Little, *J. Organometal. Chem.*, 8, 1967, p. 277.
(5) C. Moïse, J. C. Leblanc et J. Tirouflet, *Tetrahedron Letters* (à paraître).

Laboratoire de Polarographie organique
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
6, *boulevard Gabriel*,
21000 *Dijon*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Données complémentaires sur la synthèse totale du nor-*18 *méthyl*-8 β *oestradiol.* Note (*) de MM. **Robert Bucourt, Bernard Calas, Louis Giral, Yves Pietrasanta, Bernard Pucci** et **Jean-Claude Rousselou**, présentée par M. Léon Velluz.

A partir de l'éthylène dioxy-5.5 méthyl-4 *a* oxo-2 (éthylène dioxy-3'.3' butyl)-1 octahydro-2.3.4.4 *a*.5.6.7.8 naphtalène optiquement actif, on décrit la synthèse du dioxo-1.7 méthyl-10 *a* décahydro-1.2.3.4.5.6.7.9.10.10 *a* phénanthrène.

L'aromatisation de cette diénone, en milieu acide ou basique, conduit au mélange des deux isomères à jonction de cycles 4 *a*-10 *a cis* et *trans*.

La synthèse de l'éthylène dioxy-5.5 méthyl-4 *a* oxo-2 (éthylène dioxy-3'.3' butyl)-1 octahydro-2.3.4.4 *a*.5.6.7.8 naphtalène **1**

$$[\text{DC}\,(C_2H_2OH)\ :\ \Delta\varepsilon_{324\,nm} = +1{,}17,\ \Delta\varepsilon_{250\,nm} = -6{,}34]$$

a déjà été réalisée en série dédoublée ([1]). L'appartenance très probable de ce composé à la série naturelle des stéroïdes a été déduite de la convergence des interprétations de stéréochimie à partir des valeurs de dichroïsme circulaire mesurées sur les produits de la série ([1]).

Le clivage des acétals, en milieu acétique à chaud conduit à la tricétone **2** (Rdt 92 %) [(F 47°, éther-éther de pétrole); $[\alpha_D]_{20}^{C_2H_5OH} -96° \pm 1°$; infrarouge ($CCl_4$) : $\nu_{C=O} = 1\,717\ cm^{-1}$, $\nu_{C=O}$ conjuguée $= 1\,670\ cm^{-1}$; ultraviolet (C_2H_5OH) : $\lambda_{max} = 255$ nm avec $\varepsilon = 12\,000$]. Le signe de l'effet Cotton à 296 nm du au chromophore en 5 [DC (C_2H_5OH) : $\Delta\varepsilon_{296\,nm} = -1{,}94$] est en accord avec la configuration R du carbone chiral.

La cyclisation de la tricétone **2** par le tertiobutylate de potassium, dans le toluène à 20°C donne le décahydrophénanthrène **3** (Rdt 72 %) [(F 66°, éther-éther de pétrole); infrarouge (CCl_4) : $\nu_{C=O} = 1\,710\ cm^{-1}$, $\nu_{C=O}$ conjuguée $= 1\,670\ cm^{-1}$; RMN ($CDCl_3$) : singulet élargi (1 H) à $\delta = 5{,}6.10^{-6}$ (H éthylénique); ultraviolet (C_2H_5OH) : $\lambda_{max} = 308$ nm, $\varepsilon = 17\,000$].

L'interprétation des mesures chirooptiques est difficile à cause de la mobilité conformationnelle et du recouvrement des bandes en dichroïsme circulaire [DC (C_2H_5OH) : $\Delta\varepsilon_{340\,nm} = +0{,}12$, $\Delta\varepsilon_{311\,nm} = -7{,}76$, $\Delta\varepsilon_{290\,nm} = -4{,}5$ (épaulement), $\Delta\varepsilon_{226\,nm} = +1{,}82$]. Il semble que l'épaulement à 290 nm soit dû au carbonyle du cycle C, l'absorption à 340 nm correspond à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la diénone.

Il est intéressant de noter que l'action du tertiobutylate de potassium dans le tétrahydrofuranne produit une déconjugaison de la diénone lors de la cyclisation. On isole ainsi 80 % du composé dicétonique **4** [infrarouge (CCl_4) : $\nu_{C=O} = 1\,710\ cm^{-1}$, $\nu_{C=C} = 1\,650\ cm^{-1}$; RMN ($CDCl_3$) : triplet élargi (H éthylénique) à $\delta = 5{,}62.10^{-6}$, massif (2 H) à $\delta = 2{,}9.10^{-6}$, singulet (3 H) à $\delta = 1{,}22.10^{-6}$] avec 20 % de diénone **3**. D'ailleurs, Shishkina et coll. ([2]) utilisent le même réactif en solution dans le tertiobutanol pour déconjuguer en série stéroïde une diénone du type **3**. Un traitement acide de **4** conduit au composé conjugué **3**.

Un essai de cyclisation par la potasse méthanolique à chaud fournit un mélange contenant 35 % de la diénone **3** et 65 % du composé aromatique **5** [RMN ($CDCl_3$) :

système AB (2 H) à $\delta_A = 7,65.10^{-6}$ et $\delta_B = 7.10^{-6}$ (J_{AB} = 8 Hz) (H éthyléniques), singulet (3 H) à $\delta = 2,17.10^{-6}$ (CH_3), singulet (3 H) à $\delta = 1,27.10^{-6}$ (CH_3)]. Velluz et Nominé ([3]) ainsi que Chinn et Dryden ([4]) ont obtenu le même type de résultats en série stéroïde en opérant dans des conditions analogues.

Deux méthodes d'aromatisation du cycle A ont été étudiées sur la diénone **3** :

— tout d'abord le composé **3** à été soumis à l'action du bromure d'acétyle dans l'anhydride acétique ([5]). On obtient en mélange, les composés **6** et **7**. L'aromatisation est totale mais la diacétylation, due au bromure d'acétyle en excès, est partielle et n'affecte que le composé *cis*. La saponification des produits **6** et **7** conduit au mélange des composés phénoliques **8** à jonction de cycles *cis* et *trans* dans des proportions respectives de 65 %

et 35 %, [infrarouge (CCl_4) : ν_{OH} = 3 610 et 3 400 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$ = 1 710 cm^{-1}; RMN ($CDCl_3$) : multiplet : (3 H) de $\delta = 7{,}17$ à $6{,}6.10^{-6}$ (H aromatiques), massif centré à $\delta = 7{,}27.10^{-6}$ (hydroxyle), 2 singulets à $\delta = 1{,}1.10^{-6}$ (CH_3 de l'isomère *cis*) et $\delta = 0{,}99.10^{-6}$ (CH_3 de l'isomère *trans*)]. L'évaluation des proportions relatives en isomères *cis* et *trans* a été faite en RMN. L'attribution respective des signaux du méthyle a été faite par effets de solvant ([6]). En effet, dans le benzène en RMN, le méthyle de l'isomère *trans* subit un blindage de 18 Hz alors que celui de l'isomère *cis* se déplace vers les champs forts de 3 Hz. Cette première méthode nous conduit donc à un mélange contenant principalement l'isomère à jonction de cycles *cis*;

— par contre, si l'isomérisation de la diénone **3** est faite par chauffage en présence d'hydroxyde de palladium dans le méthanol ([7]), on obtient préférentiellement le composé phénolique **8** à jonction de cycles *trans* (60 % pour 40 % de son isomère *cis*) avec un rendement de 75 %.

L'obtention d'un mélange d'isomères de configuration, que nous n'avons pu séparer, rend peu significative l'étude chirooptique des produits, les effets Cotton observés ayant des intensités trop faibles pour nous permettre une interprétation valable. La conclusion que l'on peut cependant en tirer est que des réactions d'aromatisation très stéréosélectives en série stéroïde ne le sont plus en série tricyclique. Ceci peut être dû à une souplesse plus grande du composé tricyclique vis-à-vis du stéroïde que la fusion C/D *trans* rigidifie.

(*) Séance du 18 mars 1974.

([1]) R. Bucourt, Y. Pietrasanta, J. C. Rousselou et M. Vignau, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1165.

([2]) A. A. Shishkina, V. M. R. Zhesnikov et K. K. Pivnitzkii, *Khim. Prir. Soedin.*, 6, 1970, p. 138.

([3]) L. Velluz, G. Nominé et J. Mathieu, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 725.

([4]) J. L. Chinn et H. L. Dryden, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3904.

([5]) Brevet Roussel-Uclaf, déposé en Suisse sous le n° 444.855.

([6]) G. Bauduin et Y. Pietrasanta, *Tetrahedron*, 29, 1973, p. 4225.

([7]) Brevet Roussel-Uclaf, déposé en France, sous le n° 5519 M.

École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier,
Laboratoire de Chimie appliquée,
8, rue École-Normale,
24075 Montpellier-Cedex.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la vapeur d'eau sur un film monomoléculaire d'acide stéarique.* Note (*) de MM. **Jacques Chappuis, Michel Jacquet** et **Jean-Marie Georges**, transmise par M. Georges Champetier.

L'évolution d'un film monomoléculaire d'acide stéarique adsorbé sur une surface métallique, et conservé dans une ambiance plus ou moins concentrée en vapeur d'eau, a été étudiée. Des molécules d'eau se fixent dans le film jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse. Plus l'ambiance est chargée en vapeur d'eau, plus cet équilibre est atteint rapidement.

INTRODUCTION. — Lorsque des mécanismes fonctionnent en régime de lubrification limite, les couches de molécules de type « polaire-non polaire » adsorbées sur les pièces frottantes jouent un rôle très important en diminuant le nombre de jonctions solide-solide. De telles molécules constituent en général les additifs anti-usure des lubrifiants commerciaux.

Les chercheurs s'intéressant aux mécanismes de la lubrification limite (1) ont été conduits à étudier les propriétés lubrifiantes de couches monomoléculaires réalisées avec de telles molécules. Un certain nombre de techniques (2) permettent en effet de déposer ces couches sur les solides. Cependant les auteurs semblent considérer que les couches déposées sont immuables en l'absence de frottement. Au contraire, dans ce travail, il a été étudié l'évolution dans le temps des monocouches, en utilisant des techniques autres que le frottement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Des monocouches d'acide stéarique marqué sont déposées sur des solides massiques. L'évolution dans le temps de la couche est suivie, alors que les échantillons sont stockés sous différentes ambiances. La radioactivité de la surface indique la quantité d'acide adsorbé. La mesure du mouillage de la couche par un liquide témoin (eau distillée) permet d'obtenir des renseignements sur l'orientation ou la composition de la couche.

Détails expérimentaux. — Les échantillons sont réalisés dans un alliage inoxydable à base de cobalt (stellite : 60 % Co, 30 % Cr, 10 % W). Les échantillons sont polis à la pâte diamant 1 μ puis nettoyés dans différents solvants.

Les monocouches d'acide stéarique sont déposées par la méthode du « retrait » (3).

Les échantillons sont plongés dans une solution d'acide stéarique dans le cyclohexane (concentration 10^{-4} g/cm^3) pendant 10 mn. Les monocouches adsorbées sont ensuite isolées en retirant les pièces de la solution, à condition que l'angle de contact au moment du retrait soit plus grand que zéro. Cette condition est réalisée lorsque la tension de surface de la solution de dépôt est plus grande que la tension de surface critique de la monocouche.

Tension de surface de la solution : 25,5 dynes/cm.

Tension de surface critique de la monocouche : 24 dynes/cm.

La solution de dépôt est composée de 1,5 mg d'acide stéarique marqué au ^{14}C (46,8 mCi/mmole, fourni par le C. E. A.) et de 25 mg d'acide stéarique non marqué (pureté 99,5 %, « Touzart et Matignon ») dissouts dans 250 cm^3 de cyclohexane (qualité pour analyse « Merck »).

Après dépôt des monocouches, les échantillons sont testés immédiatement. Ils sont ensuite divisés en trois groupes qui sont stockés :

A. Dans une ambiance sèche (dessiccateur).

B. Sous une hotte dépoussiérée (50 % humidité relative à 21°C).

C. Dans la vapeur d'eau à 100°C.

Les échantillons sont ensuite testés chaque jour.

L'évolution de la quantité d'acide stéarique dans la couche adsorbée est suivie en mesurant chaque jour son activité avec un compteur à scintillation. Le temps de comptage est déterminé de façon à ce qu'un taux de comptage minimum de 10 000 coups soit obtenu pour chaque mesure.

L'écart type dû au comptage est alors égal à 100 coups.

La mesure du mouillage conduit à la connaissance de l'angle de contact à l'avancement et au retrait d'un échantillon dans de l'eau distillée.

La technique utilisée mise au point au laboratoire est décrite par ailleurs ([4]). Elle consiste à enregistrer pendant un cycle d'immersion-émersion d'un échantillon dans le liquide témoin, la force exercée sur le bras de la balance auquel l'échantillon est suspendu.

RÉSULTATS. — Évolution de la quantité d'acide stéarique dans la monocouche :

Dans les trois groupes d'échantillons, la quantité d'acide stéarique dans la couche adsorbée reste constante. Les résultats expérimés en monocouches théoriques sont donnés dans le tableau.

TABLEAU

	A	B	C
Quantité initiale exprimée en monocouches...	1,35	1,38	1,22
Quantités après différents temps de stockage...	1,35 ± 0,02	1,38 ± 0,02	1,22 ± 0,02

Remarque. — Les résultats expérimés en monocouches théoriques sont supérieurs à 1. Ceci résulte d'une part de la rugosité des échantillons et d'autre part d'un mouillage partiel des échantillons au moment du retrait.

Résultats de mouillage. — Les valeurs mesurées des angles de contact à l'avancement et au retrait sont représentées sur la figure.

Les valeurs des angles de contact à l'avancement sont à peu près constantes dans le temps. Par contre une évolution des valeurs des angles de contact au retrait est observée. Après un certain temps, la valeur des angles de contact au retrait se stabilise, et dans tous les cas, on tend vers la même valeur d'équilibre.

Les résultats expérimentaux peuvent se résumer en trois points :

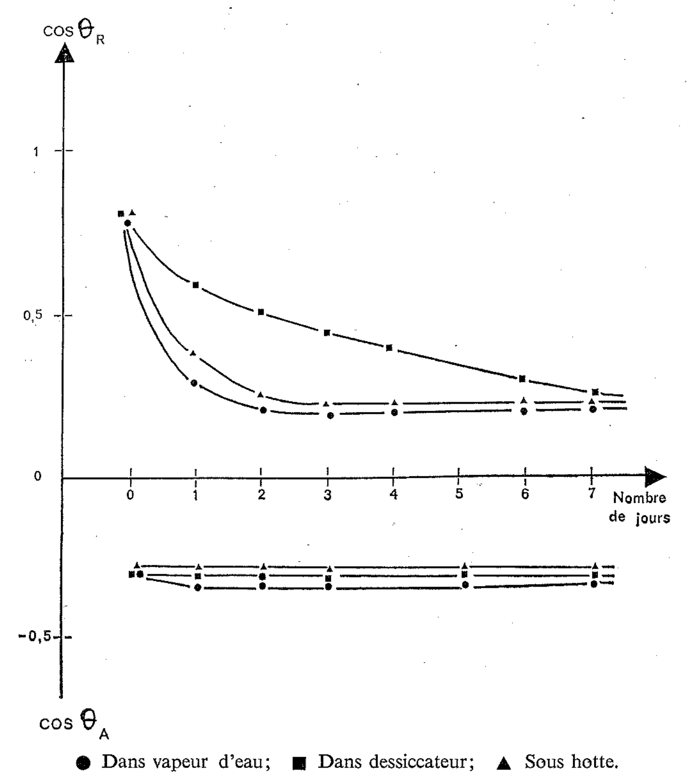
1. La quantité d'acide gras reste constante dans le temps, au cours des différents essais.

2. Les tests de mouillage indiquent cependant une évolution des films. Après un certain temps, la valeur des angles de contact se stabilise, et dans tous les cas, on tend vers la même valeur d'équilibre.

3. L'équilibre est d'autant plus rapidement atteint que la teneur en eau du milieu dans lequel les échantillons sont stockés est plus importante.

DISCUSSION. — D'après Zisman ([5]) les différences d'angles de contact d'un liquide témoin sur une monocouche sont dues à des différences d'orientation, de remplissage et de composition du film.

Les mesures de mouillage sont plus sensibles avec des liquides de grande tension de surface. Les expérimentateurs utilisent généralement le diiodure de métylène



● Dans vapeur d'eau; ■ Dans dessiccateur; ▲ Sous hotte.

(γ = 50,8 dynes/cm) ou l'eau distillée (γ = 72,5 dynes/cm). Le diiodure de méthylène de large diamètre moléculaire a peu tendance à diffuser à travers les pores existant entre les molécules du film. Par contre les molécules d'eau peuvent pénétrer dans les pores entre les chaînes paraffiniques du film condensé.

Au laboratoire des essais préliminaires avec le diiodure de méthylène ont montré de faibles fluctuations ne rendant pas compte de l'évolution du film. Nous avons été conduits à utiliser l'eau distillée comme liquide témoin.

L'évolution des angles de contact est représentée sur la figure.

La quantité d'acide gras ne variant pas à la surface des échantillons, on est conduit à penser que les modifications de composition et d'arrangement du film décelées par les variations de l'angle de contact au retrait, sont dues à l'introduction dans le film de molécules extérieures.

La rapidité de cette modification étant très sensible à la teneur en eau du milieu dans lequel les échantillons sont stockés, il est probable que les molécules étrangères introduites dans le film soient des molécules d'eau.

Il reste *a priori* très difficile de faire un modèle permettant de localiser la position des molécules d'eau dans le film d'acide gras; cependant, il est vraisemblable que les molécules d'eau se trouvent dans les pores du film d'acide gras, à proximité du solide, et des groupements hydrophiles.

De plus la valeur des angles de contact se stabilise dans tous les cas à une même valeur, il y aurait établissement d'un équilibre au niveau substrat-film et non film-milieu extérieur, puisque cette valeur d'équilibre n'est pas sensible à la concentration en eau du milieu extérieur.

Ces conclusions nous amènent à penser que des phénomènes de fixation d'eau dans le film sont possibles pendant le test de mouillage lui-même. Cependant les tests de mouillage ayant été menés de la même manière et avec la même fréquence pendant les trois essais, les conclusions qui proviennent de la comparaison des résultats dans les trois cas étudiés restent valables.

Il avait déjà été observé par certains expérimentateurs (5) que la mesure de l'angle de contact à l'avancement était plus reproductible que celle de l'angle de contact au retrait; aussi la plupart des films sont-ils testés en mouillage en mesurant l'angle à l'avancement et lui seul. Nous avons donc mis en évidence une des raisons des fluctuations de l'angle de contact au retrait.

(*) Séance du 1er avril 1974.

(1) F. P. Bowden et D. Tabor, *The friction and lubrication of solids*, Part I, Oxford at the Clarendon Press, 1963.

(2) J. Chappuis et J. M. Georges, *Dépôt de films monomoléculaires sur les surfaces solides. Analyse bibliographique critique*, XXVIII, n° 4 (*Revue I. F. P.*, juillet-août 1973).

(3) W. C. Bigelow D. L. Pickett et W. A. Zisman, *J. Colloid Sci.*, 1, 1946, p. 513.

(4) J. Chappuis et J. M. Georges, *Contribution à l'étude du mouillage. Analyse d'une méthode de mesure* (à paraître dans *J. Chim. Phys.*).

(5) W. A. Zisman, *Contact angle, Advances in chemistry series*, R. F. Gould, Washington, 1964.

Laboratoire de Technologie des Surfaces,
École Centrale de Lyon,
36, *route de Dardilly,*
69130 *Écully.*

ANALYSE PHYSICOCHIMIQUE. — *Étude de la distribution d'éléments chimiques sur une surface quelconque au moyen de jets moléculaires de haute énergie.* Note (*) de

MM. **F.-Marcel Devienne** et **André Diebold**, présentée par M. Henri Moureu.

Dans une Note précédente (1), nous avons indiqué le principe d'une nouvelle méthode d'analyse des surfaces et des solides quelconques au moyen de jets moléculaires de haute énergie.

Depuis cette Note, le développement de la méthode a été poursuivi, cela a permis de mettre en évidence certaines de ses possibilités [(2), (3)].

On a essayé de mettre au point la méthode en vue soit d'analyser des dispersions d'éléments sur une surface solide, soit d'étudier l'interface de deux solides, et la diffusion qui peut résulter de leur juxtaposition.

Le dispositif que nous utilisons est analogue à celui que nous avons décrit dans la Note précédente (1).

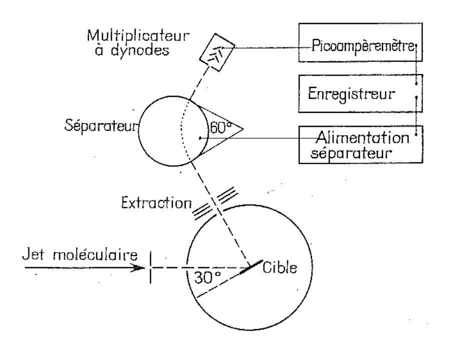


Fig. 1. — Schéma de principe du dispositif utilisé pour l'analyse d'un solide quelconque.

Un jet moléculaire d'argon d'énergie de l'ordre de quelques milliers d'électron-volts est obtenu par échange de charge. Le faisceau de neutres vient heurter la surface solide à analyser, disposée dans une boîte métallique isolée, qui peut être portée à un potentiel plus ou moins élevé, positif ou négatif. Sous l'impact du jet moléculaire, il y a pulvérisation et une partie des atomes ou des molécules éjectés de la surface, l'est sous forme d'ions positifs ou négatifs. Ces ions sont extraits et analysés dans le cas présent par un secteur magnétique (*fig.* 1).

Le diamètre du faisceau utilisé, qui est en général de l'ordre de quelques millimètres, a été réduit, dans le cas des expériences présentes, à 2/10 de millimètre. Nous avons, grâce à un dispositif mécanique et au moyen d'un moteur de très faible vitesse, déplacé la cible de 10 mm/mn. Dans les conditions expérimentales, le faisceau peut balayer une distance sur la cible de l'ordre de 20 mm.

Nous avons opéré avec des pierres constituées par des grains suffisamment fins pour pouvoir observer des variations locales dans la répartition des éléments.

La figure 2 représente la variation du pic du manganèse et du silicium sur la surface d'un quartz contenant en inclusion des dendrites de pyrolusite (*fig.* 3).

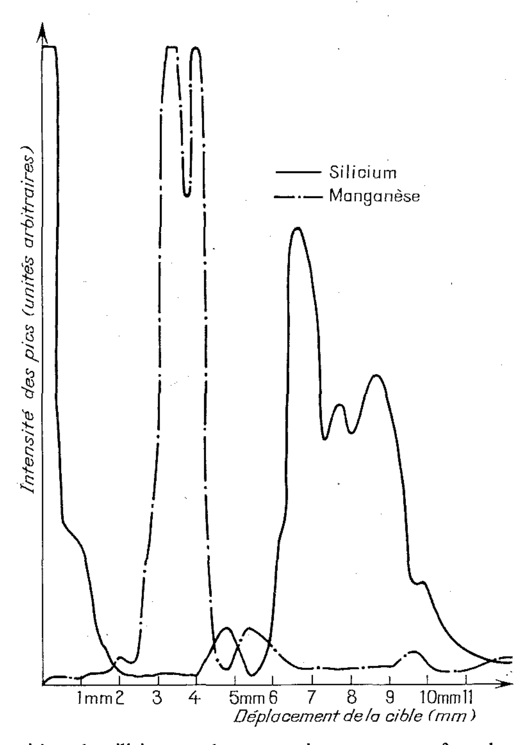


Fig. 2. — Répartition du silicium et du manganèse sur une surface de quartz pyrolusite.

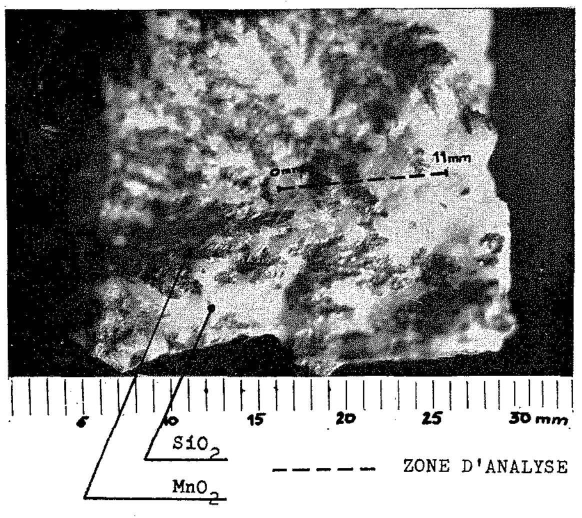


Fig. 3. — Cliché d'un quartz pyrolusite
montrant en pointillés la zone d'analyse correspondant à la figure 2.

Nous avons opéré également sur des surfaces totalement différentes en effectuant une évaporation sur papier filtre d'un dépôt de quatre gouttes, soit 1/10 de gramme d'une solution équimoléculaire contenant 1/100 de molécule-gramme pour 1 litre de solution

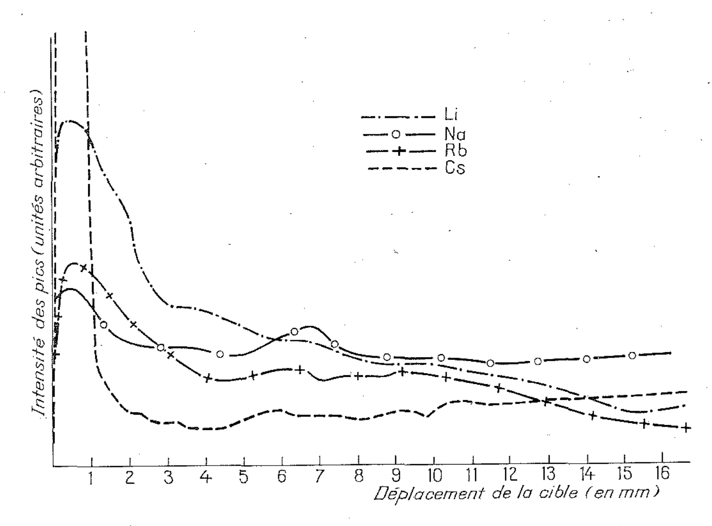


Fig. 4. — Analyse en ions positifs d'un dépôt d'une solution sur un papier filtre.

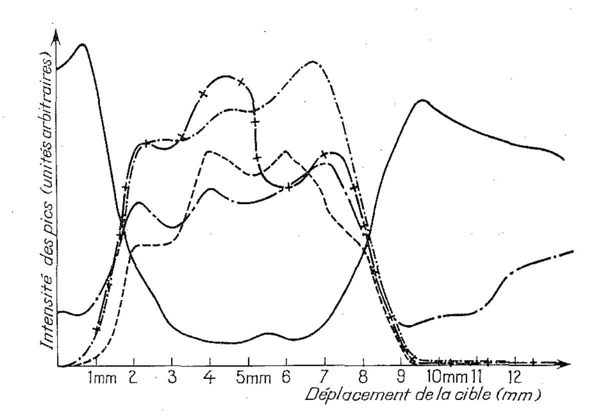


Fig. 5. — Répartition des éléments Li, Na, Rb et Cs de deux gouttes d'une solution déposée sur un acier inoxydable.

------ Rb; — — — Na; — + — Cs; — · — Li; ——— Fe.

de fluorure de lithium, de chlorure de sodium, de bromure de rubidium et de chlorure de césium. On a étudié la répartition des éléments, suivant le diamètre d'étalement des gouttes, qui est de l'ordre d'une vingtaine de millimètres.

La figure 4 représente une analyse en ions positifs.

Les enregistrements sont tels que à 1 mm de déplacement du faisceau sur le papier filtre correspondent 30 mm de déplacement en abscisse sur l'enregistreur.

Il est possible, dans ces conditions, d'évaluer les inégalités de répartition qui peuvent se produire sur un parcours de l'ordre de 50 μ, à condition qu'elles soient suffisamment importantes.

La figure 5 correspond à un dépôt de deux gouttes de la même solution sur de l'acier inox, et l'on a analysé également les pics correspondant au support; cela permet d'en déduire que le dépôt est hétérogène. En effet, chaque fois que l'on a un maximum, pour un des éléments constitutifs du support, par exemple pour le pic correspondant à la masse 56 (Fe), il y a diminution des pics relatifs à un ou plusieurs des éléments contenus dans la solution. Le diamètre d'étalement des gouttes est ici voisin de 12 mm.

La sensibilité de la méthode est largement suffisante pour que l'on puisse diminuer fortement le diamètre du faisceau. Nous pensons pouvoir utiliser des diaphragmes limitant le faisceau qui auraient des diamètres de l'ordre de quelques microns. Dans ces conditions, il devrait être possible d'analyser l'hétérogénéité de la surface avec une précision de l'ordre du micron : d'une part, en réduisant la vitesse de déplacement de la cible au dixième de sa valeur actuelle, et d'autre part, en remplaçant le multiplicateur à dynode que nous utilisons et qui a un gain voisin de 10^4, par un multiplicateur tubulaire ayant un gain minimal de 10^7.

La méthode présente l'avantage de pouvoir être appliquée à la chromatographie des composés minéraux sur papier ou sur couche mince, que ce soit pour identifier les taches ou que ce soit pour déterminer leurs dimensions.

(*) Séance du 11 février 1974.

(1) F. M. Devienne et J. C. Roustan, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 923.

(2) F. M. Devienne, *Nouvelle méthode de détermination de la composition et de la structure d'une couche adsorbée sur une surface quelconque, au moyen des jets moléculaires de haute énergie* (*Colloque de Physique et de Chimie des Surfaces*, Brest; Extrait de la revue *Le Vide, les Couches minces*, n° 163-165, p. 94-98).

(3) F. M. Devienne, A. Diebold et J. C. Roustan, *Analyse des solides et des surfaces au moyen des jets moléculaires* (4e *Symposium sur les jets moléculaires*, Cannes, juillet 1973, Livre des Résumés).

Laboratoire de Physique moléculaire des Hautes Énergies, 06530 Peymeinade.

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude des systèmes binaires formés par l'étain et le brome ou l'iode.* Note (*) de Mlle **Françoise Thevet**, MM. **Christian Dagron** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Construction des diagrammes de phases des systèmes Sn-Br et Sn-I par ATD.
Les bromures et les iodures stanneux et stanniques subissent une décomposition péritectique : $SnBr_2$ à 221°C, $SnBr_4$ à 28°C, SnI_2 à 325°C (syntexie), SnI_4 à 140°C. Existence de zones de démixtion dans les deux systèmes.

Dans le cadre de notre travail sur les halogénosulfures et halogénoséléniures d'étain [(1), (2)], nous avons entrepris par analyse thermique différentielle de faire l'étude des systèmes binaires suivants : étain-brome et étain-iode. Pour commencer nous avons

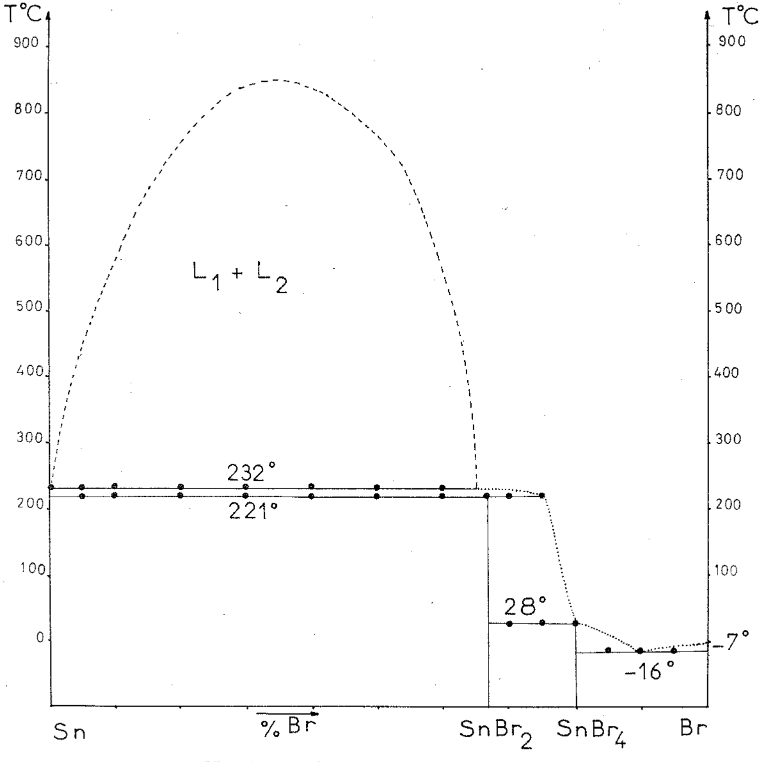


Fig. 1. — Diagramme de phases Sn-Br.

préparé les halogénures stanneux et stanniques : $SnBr_2$, $SnBr_4$, SnI_2, SnI_4. Ces quatre composés s'obtiennent par un ion directe des éléments. Dans un tube de « pyrex » scellé sous vide, on fait agir progressivement l'halogène à l'état de vapeur sur le métal en limaille fine.

1. Système Sn-Br (*fig.* 1). — Nous n'avons trouvé aucune description de ce système.

Pour les compositions pauvres en brome, et jusqu'à $SnBr_2$ lui-même, les différents mélanges sont préparés par réaction entre l'étain et le bromure stanneux. Au-delà de $SnBr_2$, les diverses compositions sont obtenues par action du brome sur le bromure stanneux. Toutes les préparations sont faites dans des petits tubes de silice scellés sous vide. Chaque échantillon est chauffé verticalement dans un four pour rassembler la masse réactionnelle au fond du tube. La température de chauffage est de 350°C pour les compositions allant jusque 75 % en brome. Au-delà, les produits obtenus étant liquides à la température ordinaire, il n'est pas nécessaire de chauffer.

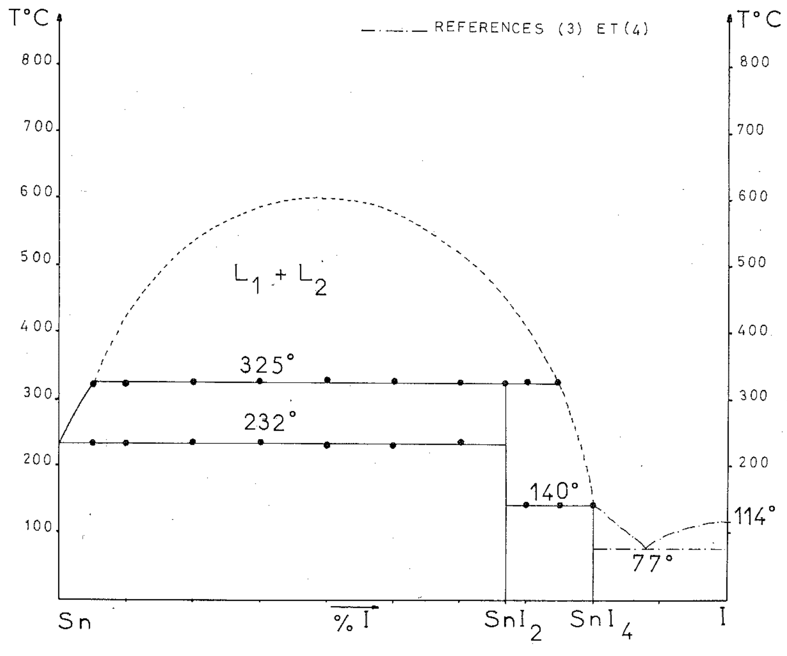


Fig. 2. — Diagramme de phases Sn-I.

Le bromure stanneux $SnBr_2$ présente une décomposition péritectique à 221°C. Entre l'étain pur et une composition contenant 65 % de brome, on observe, au-dessus de 232°C, une zone de démixtion dont le sommet se situe aux environs de 850°C. Au-dessous de cette température, cette séparation de phases est facile à mettre en évidence : une goutte de métal fondu se sépare à l'intérieur d'un liquide jaunâtre. La température monotectique de 232°C, identique à celle de la fusion de l'étain, prouve que la démixtion s'étend pratiquement jusqu'à l'étain lui-même. Le bromure stannique $SnBr_4$ subit une décomposition péritectique à 28°C. L'eutectique entre le bromure stannique et le brome se situe à −16°C et correspond à une composition voisine de 90 % en brome.

2. Système Sn-I (*fig.* 2). — La partie du système comprise entre l'iode et l'iodure stannique avait déjà été décrite par Van Kloster ([3]) et Reinders et De Lange ([4]); nous conserverons dans notre diagramme les valeurs de ces auteurs que nous avons confirmées. Nous avons fait l'étude de ce diagramme entre l'étain et l'iodure stannique.

Pour toutes les compositions plus pauvres en iode que SnI_2, les mélanges sont préparés par réaction entre l'étain et l'iodure stanneux. Entre SnI_2 et SnI_4, les compositions sont obtenues par union des iodures stanneux et stannique. Le mode opératoire est le même que celui indiqué pour le système Sn-Br. La température de chauffage est de 450°C.

L'iodure stanneux présente une décomposition syntectique à 325°C. Entre l'étain et l'iodure stanneux, il existe une ligne horizontale à 232°C. C'est un eutectique dégénéré. Entre les compositions de 5 et 75 % en iode, on observe au-dessus de 325°C une zone de non-miscibilité dont le sommet se trouve vers 600°C. Au-dessous de cette température, la séparation des liquides est facile à mettre en évidence : une goutte de métal fondu apparaît et se sépare à l'intérieur d'un liquide rouge.

L'iodure stannique présente une décomposition péritectique à 140°C.

Conclusions. — Les deux diagrammes de phases Sn-Br et Sn-I montrent une grande analogie :

— les deux halogénures stanneux $SnBr_2$ et SnI_2, et les deux halogénures stanniques $SnBr_4$ et SnI_4 ont une fusion incongruente;

— la décomposition de SnI_2 et $SnBr_2$ se produit au voisinage du point de fusion de l'étain au-dessus pour SnI_2 et légèrement au-dessous pour $SnBr_2$;

— il existe dans chaque cas une large zone de démixtion qui semble un peu plus étendue dans le système Sn-I que dans le système Sn-Br, et qui recouvre alors le composé SnI_2 en conduisant à une syntexie.

(*) Séance du 25 mars 1974.

(1) F. Thévet, Nguyen-Huy-Dung et C. Dagron, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1279.
(2) F. Thévet, Nguyen-Huy-Dung et C. Dagron, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1787.
(3) H. S. Van Kloster, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 79, 1913, p. 223.
(4) W. Reinders et S. De Lange, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 79, 1913, p. 230.

Laboratoire de Chimie minérale structurale,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 200,
Université René Descartes,
Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75270 *Paris-Cedex* 06.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un procédé de traitement des minerais apatitiques applicable à d'autres minerais.* Note (*) de MM. **Jean-Christian Trombe et Gérard Montel**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'élimination du fluor de la fluorapatite naturelle conduit à une amélioration de ses propriétés fertilisantes et permet de simplifier notablement sa transformation en engrais phosphatés. Cette élimination peut être obtenue en traitant l'apatite, vers 1 000°C par un halogénure ou un oxyhalogénure d'un élément des groupes VB et VIB, tels que le chlorure de nitrosyle, l'oxytrichlorure de phosphore, le trichlorure de phosphore ou le chlorure de sulfuryle. Si l'apatite naturelle contient en faible proportion des éléments métalliques, tels que les terres rares ou l'uranium, ces derniers sont également extraits par le traitement. Dans aucun cas, le réseau apatitique n'est sensiblement attaqué.

Ce procédé peut être appliqué à différents minerais de terres rares ou d'uranium.

On sait que la fluorapatite phosphocalcique $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, entre dans la constitution de la plupart des gisements phosphatés, et qu'elle constitue de ce fait une matière première importante de l'industrie des engrais ([1]). L'utilisation des engrais phosphatés nécessite avant tout l'élimination du fluor. On sait que cette dernière peut être réalisée en traitant les phosphates naturels par la silice vers 1 300-1 400°C ([2]). On peut également décomposer la fluorapatite à des températures inférieures aux précédentes, par action du métaphosphate de calcium ou de l'anhydride phosphorique [([3]) à ([5])]. Ces dernières réactions entraînent la transformation des groupements orthophosphate en groupements pyro ou métaphosphate.

Par ailleurs, les gisements d'apatites sédimentaires contiennent, dans leur ensemble, 15 à 90 fois plus d'uranium que l'ensemble des roches terrestres ([6]), et certains auteurs pensent que ces apatites constituent les minerais hôtes de l'uranium par excellence ([7]).

L'ensemble des procédés utilisés à l'heure actuelle, soit pour défluorer les minerais phosphatés, soit pour récupérer les métaux de valeur qu'ils contiennent, fait généralement intervenir une destruction de la structure cristalline du minerai.

Dans la présente Note, nous nous proposons de décrire un traitement de minerais, et en particulier, de fluorapatite, qui ne provoque pas d'attaque de leur structure, mais qui conduit à une élimination du fluor et à l'extraction de certains métaux de valeur contenu en faibles proportions dans le minerai initial [([8]), ([9])].

Nos premiers essais ont porté sur la fluorapatite phosphocalcique synthétique, préparée par action du pyrophosphate de calcium sur le fluorure de calcium ([10]) : cette apatite présente une très faible granulométrie. Elle a été traitée à 1 000°C par un mélange gazeux constitué de dioxyde d'azote et de chlorure de nitrosyle. Le réactif gazeux a été obtenu par passage du dioxyde d'azote sur des colonnes contenant du chlorure de calcium anhydre : il se produit, dans ces conditions, en plus de la fixation de l'eau contenue dans le gaz, une réaction semblable à celle qui a été décrite par Constant et Hatterer ([11]), et qui met en œuvre les chlorures alcalins. Cette réaction consiste en une transformation partielle du dioxyde d'azote en chlorure de nitrosyle.

Le traitement de l'apatite par le mélange gazeux, dioxyde d'azote-chlorure de nitrosyle, n'entraîne pas d'altération de la structure apatitique : on observe seulement une variation des paramètres cristallographiques due à la substitution dans le réseau des ions fluorure par des ions chlorure (*fig.* 1).

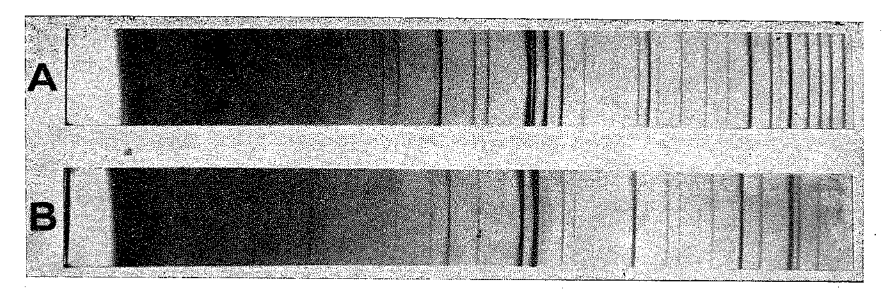


Fig. 1. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

A : de la fluorapatite phosphocalcique;

B : de la chlorapatite obtenue par traitement de la fluorapatite précédente.

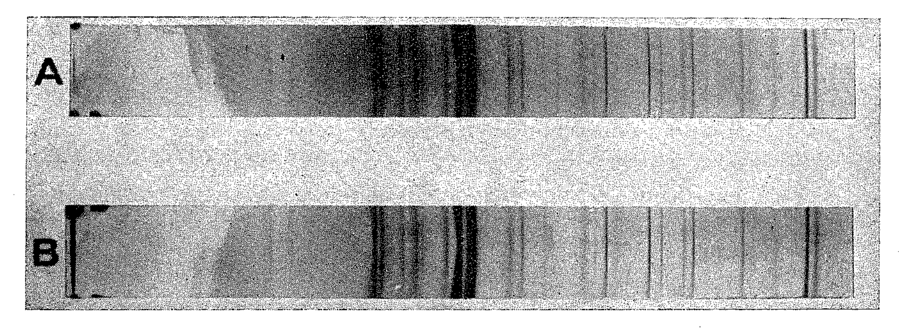


Fig. 2. — Diagrammes de diffraction des rayons X d'un minerai uranifère de Haute-Vienne.

A : avant traitement; B : après traitement.

Nous avons appliqué le traitement précédent à un phosphate de Kola en poudre. Ce phosphate est une fluorapatite phosphocalcique pratiquement pure, qui contient du fer en faible proportion sous forme d'ions Fe^{3+}. Après un traitement d'environ 10 jours vers 1 000°C nous avons obtenus une apatite dont 92 % des ions fluorure sont remplacés par des ions chlorure. Cette substitution s'accompagne d'une augmentation sensible des propriétés fertilisantes du minerai de Kola, comme en témoignent les résultats rassemblés sur le tableau I. Mais nous avons observé, en outre, que le minerai traité ne contient plus de fer, et que cet élément se retrouve sous forme de dépôt peu ou non chloré, condensé dans les parties froides de l'appareillage.

TABLEAU I

Produit	% P_2O_5 assimilable (réactif critique N. F. U **42**, 113; U **42**, 243 et U **42**, 212)	% P_2O_5 contenu dans le produit
Fluorapatite synthétique	25,6	42,2
Chlorapatite obtenue à pratir de cette fluorapatite	41,0	40,9
Phosphate de Kola	6,7	42,0
Phosphate de Kola traité	33,9	40,9

Cette dernière observation nous a incités à soumettre à un traitement soit par le mélange gazeux NO_2-NOCl, soit par SO_2Cl_2, soit par $POCl_3$ divers minerais phosphatés ou non, contenant en faible proportion des métaux de valeur tels que l'uranium ([12]).

Quelles que soient la structure et la composition du minerai initial, le traitement n'a pas entraîné de destruction sensible du réseau cristallin de ces minerais (*fig.* 2) : il a cependant donné lieu à une extraction pratiquement quantitative des éléments métalliques présents dans le minerai initial (tableau II).

TABLEAU II

	Teneur (%)		
	initiale en uranium	en uranium, après 24 h de traitement	en uranium, après 48 h de traitement
Minerai africain non apatitique	$0,51_6$	$0,13_7$	$0,02_3$
Minerai de l'Hérault, non apatitique	$0,14_0$	$0,00_8$	$0,00_5$
Minerai de Haute-Vienne, non apatitique	$0,27_2$	$0,03_4$	$0,01_5$
Minerai africain apatitique	$0,31_1$	$0,08_4$	$0,06_6$

TABLEAU III

	Teneur (%)	
	en uranium	en fluor
Minerai initial de structure apatitique	$0,31_1$	$2,7_5$
Traite 24 h	$0,08_4$	$1,8_0$
» 48 h	$0,06_6$	$1,5_6$

Nous avons de plus observé, dans le cas de minerais uranifères à structure d'apatite, que le taux d'extraction des éléments métalliques et le taux de défluoruration, ne sont pas étroitement reliés (tableau III). On peut ainsi, lorsqu'on s'intéresse uniquement à la récupération des métaux de valeur, réduire la consommation de réactif au niveau du minerai.

Des observations semblables à celles que nous venons de décrire dans le cas de l'uranium ont été effectuées sur des minerais contenant de l'yttrium ([9]).

L'ensemble de ces résultats permet de dégager, pour ce procédé, les caractéristiques suivantes : il ne provoque généralement pas d'attaque de la structure cristalline, contrairement à la plupart des procédés qui font appel à un agent chlorurant associé à un réducteur énergique tel que le carbone, De ce fait, il ne nécessite qu'une faible consommation de réactifs gazeux et ces derniers peuvent être en grande partie recyclés. Enfin, l'absence de sous-produits réduit les risques de pollution.

(*) Séance du 25 mars 1974.

(1) R. SAINT-GUILHEM, *C. R. Coll. Int. Phos. Min. Solides*, Toulouse, 16-20 mai 1967, p. 10.
(2) G. TRÖMEL, *Phosphorsaure*, 12, 1952, p. 65.
(3) TARBUTTON, EGAN et FRARY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1943, p. 1789.

([4]) G. Montel et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 318.
([5]) G. Montel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 379.
([6]) A. Z. Vinogradof, *Geoch. Intern.*, 1, 1956, p. 1.
([7]) Z. S. Altschuler et R. S. Clarke, *Geoch. Cosmoch. Acta*, 13, 1958, p. 127.
([8]) J. C. Trombe et G. Montel, Brevet déposé par l'ANVAR, n° 71.28.914.
([9]) G. Montel et J. C. Trombe, 1er certificat d'addition n° 72.283.69 et 2e certificat d'addition n° 72.44.338.
([10]) G. Montel, *Thèse*, Paris, 1965; *Ann. Chim.*, 3, 1958, p. 332.
([11]) G. Constant et A. Hatterer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1888 et 1969, p. 3806.
([12]) Ces minerais nous ont été procurés par la Direction des Productions du Commissariat à l'Énergie atomique.

École Nationale Supérieure de Chimie,
Laboratoire de Physicochimie des Solides
et des Hautes températures,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S. n° 263,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31078 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et stéréochimie de quelques acétals cycliques*. Note (*) de MM. **Daniel Chambenois** et **Guy Mousset**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude par résonance magnétique nucléaire nous a permis de définir la stéréochimie des divers acétals cycliques obtenus. En série dissymétrique au niveau des carbones 2, 4 et 5, on constate que la structure *cis*-syn est très largement prépondérante par rapport à la structure *cis*-anti alors que deux isomères *trans* sont isolés.

Dans le but d'étudier une réaction d'isomérisation par les acides de Lewis, nous avons été amenés à réaliser la synthèse de dioxolannes-1.3 et à en étudier la stéréochimie :

R_1 : $CH_2=C(CH_3)-$
R_2 : $C_6H_5-CH=CH-$ **1** ; C_6H_5- **2** ; $(CH_3)_2CH-$ **3** ; $-CH_2Br$ **4**

R_1 : C_6H_5-
R_2 : $C_6H_5-CH=CH-$ **5** ; C_6H_5- **6** ; $CH_2=CH-$ **7** ; $(CH_3)_3C-$ **8** ; $C_6H_5-CH(CH_3)-$ **9** ; $(CH_3)_2CH-$ **10**

Les spectres de RMN des dioxolannes-1.3 substitués ont été largement étudiés [(1) à (8)]. Les composés que nous avons préparés possèdent sur les carbones 4 et 5 des substituants C_6H_5 ou isopropényle. Lorsque le carbone 2 porte deux hydrogènes, le signal de celui qui est en position syn (H_x) subit en général un important déplacement à champ faible par rapport à celui qui est en position anti (H_y).

Pour les protons du type H_x et H_y, nous pouvons noter les déplacements chimiques suivants :

		δ.10⁶				δ.10⁶	
cis	H_x :	5,38	$\Delta\delta = 0,46$	*trans*	H_x :	5,18	$\Delta\delta = 0,05$
	H_y :	4,98			H_y :	5,13	

Lorsque les substituants du carbone 2 sont différents, on peut envisager la formation de trois ou quatre isomères selon que le glycol de départ est symétrique ou dissymétrique. L'examen des spectres de RMN effectués sur les produits bruts de réaction nous a permis de noter la présence de deux isomères *trans* et de l'isomère *cis*-syn. L'isomère *cis*-anti est beaucoup plus difficile à identifier en raison de son très faible pourcentage (de l'ordre de 10 % dans le cas où R = C_6H_5-). Pour attribuer les structures syn ou anti, nous nous

sommes basés sur les déplacements chimiques du proton H_x. Il subit en effet un déblindage important lorsqu'il se trouve en position syn avec les substituants des carbones 4 et 5. La distinction des deux isomères *trans* est plus délicate en raison de la faible différence de déplacement chimique de ce type de proton (de l'ordre de $0{,}05 . 10^{-6}$).

Dans le but d'identifier le dérivé *cis*-anti, nous avons comme l'avait fait précédemment Eliel ([1]), tenté d'épimériser l'isomère *cis*-syn. En ce qui nous concerne, cette opération n'était pas réalisable dans tous les cas en raison de réactions d'isomérisations [([9]), ([10])]. Nous avons néanmoins obtenu satisfaction dans un cas : au départ du diphényl-2.4 vinyl-4 dioxolanne-1.3. L'isomère *cis*-syn est laissé en contact 3 h avec l'éthérate de trifluorure de bore dans l'éther anhydre. On note alors en RMN l'apparition d'un singulet situé à $6{,}40 . 10^{-6}$ donc fortement déblindé par rapport à celui du même proton (H_x) dans l'isomère *cis*-syn. L'apparition et la croissance de ce signal se fait au détriment de celui de l'isomère *cis*-syn.

Après 3 h : *cis*-syn : 75 %; *cis*-anti : 25 %.

TABLEAU

RMN des divers acétals cycliques. Position des principaux signaux.
Solvant : CCl_4, $\delta . 10^6$.

c. s. : *cis*-syn; t. s. : *trans*-syn; t. a. : *trans*-anti.
Les positions syn et anti sont définies par rapport à R_1 et R_2.

	Composés	CH_3—C=C	H_B	H_A	H_x	CH_2=R_1
1	c. s.	1,68	4.45	4,45	5,37 (*d*) J = 5,8 Hz	4,87 à 5,02
	t.	1,82	4,19	4,19	5,58 (*d*) J = 5,7 Hz	Massif à 4,99
2	c. s.	1,68	4,58	4,58	5,80	4,90 à 5,05
	t.	1,78	4,26	4,26	5,93	4,92 à 5,03
3	c. s.	1,69	4,42	4,42	4,55 (*d*) J = 5,8 Hz	4,86 à 4,99
	t.	1,75	3,96 (*d*) J = 8 Hz	4,11 (*d*) J = 8 Hz	Massif à 4,88	
4	c. s.	1,69	4,52	4,52	5,09 (T) J = 4,6 Hz	4,89 à 5,01
	t.	1,79 1,75	4,16	4,16	5,23 (T) J = 3,6 Hz	4,92
5	c. s.	1,22	5,10 (*d*) J = 7,2 Hz	Dans le massif à 4,70	5,50 (*d*) J = 5,4 Hz	4,70 5,00 7,21
	t. s. 40 %	1,75	4,68 (*d*) J = 7,7 Hz	4,19 (*d*)	5,68 (*d*) J = 5,4 Hz	4,91 7,25
	t. a. 60 %	1,80	4,68 (*d*) J = 7,7 Hz	4,19 (*d*)	5,71 (*d*) J = 5,4 Hz	4,91 7,25

Composés		CH_3>C=C<	H_B	H_A	H_x	CH_2	R_1
6	c. s.	1,20	5,20 (*d*) J = 7,5 Hz	4,73 (*d*)	5,92	4,74 / 4,99	7,19
	t. s. 40 %	1,79	4,79 (*d*) J = 7,7 Hz	4,27 (*d*)	6,09	4,93	7,28
	t. a. 60 %	1,79	4,79 (*d*) J = 7,7 Hz	4,33 (*d*)	4,93	4,93	7,28
7	c. s.	1,18	5,03 (*d*) J = 7,1 Hz	4,58 (*d*)	Massif à 5,83	4,70 / 4,94	7,20
	t. s. 40 %	1,76	4,64 (*d*) J = 7,6 Hz	4,13 (*d*)	Massif à 5,75	4,92	7,27
	t. a. 60 %	1,78	4,65 (*d*) J = 7,4 Hz	4,19 (*d*)	»	4,92	7,27
8	c. s.	1,09	5,00 (*d*) J = 8,3 Hz	4,55 (*d*)	4,57	4,68 / 5,01	7,16
	t. s. 40 %	1,73	4,56 (*d*) J = 7,8 Hz	4,02 (*d*)	Massif à 4,85	4,85	7,20
	t. a. 60 %	1,80	4,53 (*d*) J = 7,8 Hz	4,11 (*d*)	»	4,85	7,20
9	c. s.	1,08	Dans massifs à 4,90 et 4,53		4,99 (*d*) J = 4,6 Hz	Massifs à 453 et 4,90	7,10
	t. s. 33 %	1,61	4,55 (*d*) J = 7,6 Hz	3,96 *d*)	5,28 (*d*) J = 3,4 Hz	4,81	Massif à 7,20
	t. a. 67 %	1,69	4,48 (*d*) J = 7,6 Hz	4,09 (*d*)	5,34 (*d*) J = 3,4 Hz	4,81	»
10	c. s.	1,08	4,99 (*d*) J = 8,2 Hz	4,53 (*d*)	4,66 (*d*) J = 5,4 Hz	4,65 / 4,95	7,18
	t. s. 40 %	1,75	4,60 (*d*) J = 7,6 Hz	4,05 (*d*)	5,02 (*d*) J = 4 Hz	4,88	7,22
	t. a. 60 %	1,81	4,59 (*d*) J = 7,6 Hz	4,12 (*d*)	5,02 (*d*) J = 4 Hz	4,88	7,22

Les constantes physiques des produits **1**, **2**, **5**, **6** et **7** ont été publiées dans un article précédent ([11]).

— Isopropyl-2 di-isopropényl-4.5 dioxolanne-1.3 **3** :

a. Isomère *cis* : $É_{18}$ 97°C; $n_D^{23,5}$ 1,4540; d_4^{24} 0,9378.

b. Isomère *trans* : $É_{18}$ 95°C; n_D^{24} 1,4489; d_4^{25} 0,9123.

Analyse (*cis*+*trans*) : $C_{12}H_{20}O_2$, calculé %, C 73,46; H 10,20; O 16,32; expérimenté %; C 73,50; H 10,10; O 16,37.

— Bromométhyl-2 di-isopropényl-4.5 dioxolanne-1.3 **4** :

a. Isomère *cis* : $n_D^{23,5}$ 1,4959, purifié par CPV (colonne carb. 20 M-3 *m*, T = 150°C).

b. Isomère *trans* : E_{11} 115-116°C; n_D^{23} 1,4912; d_4^{22} 1,6538.

Analyse (mélange *cis*+*trans*) : $C_{10}H_{15}BrO_2$, calculé %, C 48,58; H 6,07; Br 32,38; O 12,95; expérimenté %, C 48,49; H 6,07; Br 32,06; O 12,99.

— Terbutyl-2 phényl-4 isopropényl-5 dioxolanne-1.3 **8** :

Les composés ont été purifiés par passage sur colonne de silicagel (éluant éther de pétrole 90 %-acétate d'éthyle 10 %).

a. Isomère *cis*-syn : n_D^{26} 1,5069.

b. Isomères *trans* : $n_D^{23,5}$ 1,4891; d_4^{25} 0,9869.

Analyse (mélange *cis*+*trans*) : $C_{16}H_{22}O_2$, calculé %, C 78,04; H 8,94; O 13,00; expérimenté %, C 78,52; H 8,97; O 11,26.

— (Phényl-1 éthyl)-2 phényl-4 isopropényl-5 dioxolanne-1.3 **9** :

a. Isomère *cis* : n_D^{26} 1,5495; d_4^{27} 1,1458.

b. Isomères *trans* : n_D^{25} 1,5445; d_4^{27} 1,0475.

Analyse (mélange *cis*+*trans*) : $C_{20}H_{22}O_2$, calculé %, C 81,63; H 7,48; O 10,88; expérimenté %; C 81,35; H 7,54; O 10,75.

— Isopropyl-2, phényl-4 isopropényl-5 dioxolanne-1.3 **10** :

a. Isomère *cis* : n_D^{25} 1,5051; d_4^{25} 1,0234.

b. Isomère *trans* : n_D^{25} 1,4955; d_4^{24} 0,9844.

Analyse (mélange *cis*+*trans*) : $C_{15}H_{20}O_2$, calculé %, C 77,58; H 8,62; O 13,79; expérimenté %; C 77,35; H 8,66; O 13,87.

(*) Séance du 18 mars 1974.

(1) W. E. Willy, G. Binsch et E. L. Eliel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 5394.
(2) M. Anteunis et F. Alderweireldt : (*a*) *Bull. Soc. chim. Belg.*, 73, 1964, p. 889; (*b*) *Ibid*, p. 903.
(3) F. Alderweireldt et M. Anteunis, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 74, 1965, p. 488.
(4) D. J. Triggle et B. Belleau, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 1201.
(5) N. Bagett, J. M. Duxbury, A. B. Foster et J. M. Webber, *J. Chem. Soc.*, Série C, 1966, p. 208.
(6) Y. Rommelaere et M. Anteunis, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 79, 1970, p. 11.
(7) J. Chuche, G. Dana et M. R. Monot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3300.
(8) M. Farines, J. Soulier et R. Soulier, *Bull. Soc. chim.*, 1972, p. 1066.
(9) P. Martinet et G. Mousset, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 4093.
(10) D. Chambenois et G. Mousset, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1287.
(11) D. Chambenois et G. Mousset, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 715.

Laboratoire d'Électrochimie
et Synthèse organiques,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
Les Cézeaux,
B. P. n° 45,
63170 *Aubière.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et caractérisation de plusieurs mercaptoalcoyl-2 benzimidazoles.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Schoenleber** et M. **Pierre Lochon,** transmise par M. Georges Champetier.

Description de plusieurs composés contenant un noyau benzimidazole et une chaîne alcoylthiol située en position 2 de l'hétérocycle. Caractérisation de ces nouveaux produits par spectroscopie infrarouge, par résonance magnétique nucléaire et par potentiométrie. Mesure des pK_a.

Les composés qui contiennent un cycle imidazole ou une fonction thiol catalysent certaines réactions par leurs propriétés acide-base ou nucléophiles [(1), (2)]. On retrouve cette particularité dans des processus biologiques comme ceux qui mettent en jeu des enzymes hydrolytiques.

Afin d'étudier les résultats donnés par l'association de ces deux fonctions dans une même molécule, nous avons synthétisé et caractérisé les mercaptoalcoyl-2 benzimidazoles I :

H
N
Z
C—R—SH
N

R = liaison simple ou enchaînement hydrocarboné saturé;
Z=H, CH_3 ou Br; Symbole : Z—BIM—R—SH.

1. PRÉPARATION DES COMPOSÉS. — Mis à part le mercapto-2 benzimidazole (I_0) connu depuis longtemps et commercialisé, ces nouveaux produits sont préparés par extension de la méthode de Phillips (3) à partir d'une *o*-phénylène diamine et d'un acide thiol. Il est toutefois nécessaire d'opérer sous courant d'azote et avec un fort excès d'acide.

Les sept produits suivants sont obtenus de cette manière et certaines de leurs caractéristiques sont indiquées dans le tableau I.

I_1. Le mercaptométhyl-2 benzimidazole : $BIM-CH_2-SH$ à partir de l'orthophénylène diamine et de l'acide mercaptoacétique.

I_2. Le (mercapto-2 éthyl)-2 benzimidazole : $BIM-(CH_2)_2-SH$ à partir de l'orthophénylène diamine et de l'acide mercapto-3 propionique.

I_3. Le (mercapto-3 propyl)-2 benzimidazole $BIM-(CH_2)_3-SH$ à partir de l'orthophénylènediamine et de l'acide mercapto-4 butyrique préparé par action de la thiourée sur la γ-butyrolactone en présence d'acide bromhydrique selon Schotte (4).

I_{1a}. Le (mercapto-1 éthyl)-2 benzimidazole : $BIM-CH(CH_3)-SH$ à partir de l'orthophénylènediamine et de l'acide mercapto-2 propionique.

I_{1b}. Le mercaptométhyl-2 méthyl-5 benzimidazole : $CH_3-BIM-CH_2-SH$ à partir du diamino-3,4 toluène et de l'acide mercaptoacétique.

I_{1c}. Le mercaptométhyl-2 bromo-5 benzimidazole : $Br-BIM-CH_2-SH$ à partir du diamino-3,4 bromobenzène et de l'acide mercaptoacétique.

et comme composé de comparaison,

I_{1d}. Le méthylthiométhyl-2 benzimidazole : BIM$-CH_2-S-CH_3$ à partir de l'*o*-phénylènediamine et de l'acide méthylmercaptoacétique préparé par méthylation de l'acide thioglycolique à l'aide du sulfate de méthyle en milieu basique.

2. Caractérisation des mercaptoalcoylbenzimidazoles. — Nous avons utilisé plusieurs méthodes car il est expérimentalement difficile de s'assurer que la totalité du soufre contenu dans de tels composés est présent uniquement sous la forme de fonctions thiols. En effet, celles-ci ont tendance à s'oxyder sous l'action de l'air, lentement à l'état solide et rapidement en solution. La partie benzimidazole, au contraire, est facilement identifiable.

Spectroscopie infrarouge (tableau I). — On observe les bandes caractéristiques des benzimidazoles situées vers 1 620, 1 600, 1 550 et 1 500 cm^{-1} (à l'état solide) et les vibrations γ_{CH} du noyau benzénique caractéristiques de la substitution.

Tableau I

Composé	F (°C) solvant	Rdt (%)	Analyse (%)				Bandes d'absorption infrarouge (en cm^{-1})
				C	N	S	
I_1 ([a])......	165	80	Calc. :	58,54	17,10	19,51	([h]) 1 620, 1 590, 1 540, 1 490
	éther		Tr :	58,20	16,91	19,48	([i]) 2 560
				C	N	S	
I_2 ([b])......	207	80	Calc. :	60,67	15,73	17,98	([h]) 1 630, 1 595, 1 550, 1 490
	éthanol 50 %		Tr.	60,03	15,66	17,88	([i]) 2 550
				C	N	S	
I_3 ([c])......	170	80	Calc. :	62,50	14,58	16,66	([h]) 1 620, 1 590, 1 540, 1 480
	éthanol		Tr. :	62,39	14,40	16,68	([i]) 2 550
				C	N	S	
I_{1a} ([d])......	250	80	Calc. :	–	15,73	17,98	([h]) 1 625, 1 595, 1 540, 1 490
	éthanol 50 %		Tr.	–	15,93	18,01	([h]) 2 550
				C	N	S	
I_{1b} ([e])......	126	60	Calc. :	60,67	15,73	17,98	([h]) 1 640, 1 595, 1 550, 1 495
	heptane		Tr.	60,12	15,69	17,84	([i]) non repérable
				C	N	Br	
I_{1c} ([f])......	204	60	Calc. :	–	11,52	32,92	([h]) 1 620, 1 590, 1 540, 1 480
	acétonitrile		Tr.	–	12,00	32,97	([i]) Non repérable
				C	N	S	
I_{1d} ([g])......	165	70	Calc. :	60,67	15,73	17,98	([h]) 1 620, 1 595, 1 540, 1 475
	éther		Tr.	60,75	15,72	18,01	

([a]) BIM$-CH_2-SH$; ([b]) BIM$-(CH_2)_2-SH$; ([c]) BIM$-(CH_2)_3-SH$; ([d]) BIM$-CH(CH_3)-SH$;
([e]) CH_3-BIM$-CH_2-SH$; ([f]) Br$-$BIM$-CH_2-SH$; ([g]) BIM$-CH_2-S-CH_3$; ([h]) Attribuées à la partie benzimidazole; ([i]) A la fonction thiol.

Les vibrations ν_{SH} sont décelables vers 2 550 cm^{-1} mais leur intensité très faible ne rend pas cette caractérisation très concluante.

Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton. — Les benzimidazoles sont peu solubles dans les solvants moyennement polaires comme le chloroforme et l'utilisation des solvants protiques provoque un échange chimique rapide. Les seuls liquides convenables, pour ce type d'études sont les solvants aprotiques dipolaires et principalement la pyridine qui masque cependant la partie aromatique et surtout l'hexadeuteriodiméthylsulfoxyde s'il ne contient que très peu de son homologue hydrogéné.

Sur le diagramme on peut repérer et doser le reste alcoyle R, la fonction thiol et dans certains cas l'azote pyrrolique. La position du signal du groupe thiol varie fortement avec le produit étudié ($4{,}30$ à $1{,}8.10^{-6}$ dans le DMSO), et dépend de sa distance au noyau hétérocyclique qui possède un caractère électroattracteur. Le couplage de ce proton avec le segment méthylène ou méthine adjacent ne subsiste que dans les composés I_3 ($BIM-(CH_2)_3-SH$) peu acide au sens RMN et I_{1a} ($BIM-CH(CH_3)-SH$). Pour les autres on observe apparemment un échange chimique, mais il est difficile de préciser si ce phénomène a lieu en commun avec les groupes NH car le signal de ce dernier proton n'est pas détectable chez les composés à un seul motif méthylène (I_1, I_{1b}, I_{1c}, I_{1d}) que la fonction $-SH$ soit libre ou substituée à l'état de sulfure (I_{1d}). Le pic d'absorption $-NH$ apparaît, cependant, vers 9.10^{-6} dans le composé I_2 ($BIM-(CH_2)_2-SH$) et dans ceux qui présentent un couplage du proton thiolique. Il se compose alors d'un singulet très large à cause du couplage avec l'azote ce qui indique la présence d'un échange chimique lent. Ce résultat peut paraître singulier si on considère les liaisons hydrogène souvent mises en évidence entre ces cycles et qui sont responsables de la tautomérie imidazolique.

Potentiométrie : mesure des pK_a. — La connaissance de ces valeurs est nécessaire pour étudier quantitativement les effets catalytiques des benzimidazolthiols. Leur détermination constitue, en outre, la meilleure preuve qualitative et quantitative de l'existence simultanée d'un groupe imidazole et d'une fonction thiol non oxydée.

Les mesures sont effectuées en traçant la courbe de titration du chlorhydrate (isolé ou formé *in situ*) de chaque composé I à l'aide d'une solution d'hydroxyde de potassium. Le calcul des deux pK_a (cation imidazolium pK_{IM} et groupe thiol pK_{SH}) est conduit en appliquant la relation

$$pKa = pH + \log \frac{[AH]}{[A^-]}$$

en différents points de la courbe. Les manipulations sont réalisées à 30°C, en cellule fermée sous azote et dans un mélange eau-éthanol 95 % (90-10) afin d'éviter la précipitation en cours de dosage. Les dilutions employées (10^{-3} à 10^{-2} $mol.l^{-1}$) permettent de prendre les coefficients d'activité égaux à l'unité. On obtient les valeurs suivantes (Tableau II).

Tableau II

Composés	I_0	I_1	I_2	I_3	I_{1a}	I_{1b}	I_{1c}
pK_{IM}..........	4,28	4,95	5,40	5,60	5,15	5,10	4,30
pK_{SH}..........	9,12	8,50	9,77	9,90	8,65	8,50	8,50

La caractéristique la plus importante est le pK_{SH} sur lequel est fondée l'interprétation des effets catalytiques. On observe une variation régulière de sa valeur selon l'intensité

de l'effet inductif agissant sur la fonction thiol et qui provient de la partie hétérocyclique. Le composé I_0 présente des pK anormaux par rapport aux autres car il existe principalement sous la forme tautomère benzimidazolinethione.

(*) Séance du 1er avril 1974.

(1) M. L. Bender, *Chem. Rev.*, 60, 1960, p. 78. T. C. Bruice et G. L. Schmir, *J. Amer. Soc.*, 79, 1957, p. 1663 et 80, 1958, p. 148.

(2) J. W. Ogilvie, J. T. Tildon et B. S. Strauch, *Biochemistry*, 3, 1964, p. 754.

(3) M. A. Phillips, *J. Chem. Soc.*, 172, 1928, p. 2393, 3134 et 1931, p. 1143.

(4) L. Schotte, *Arkiv. Kemi.*, 8, 1955, p. 457-461.

Laboratoire
de Chimie-Physique macromoléculaire,
C. N. R. S., E. R. A. n° 23,
E. N. S. I. C.,
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle voie d'accès aux dérivés indoliques N-substitués.* Note (*) de M. **André Tambute**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La réaction entre l'époxyde (I) et une amine primaire aliphatique (IV) conduit aux dérivés indoliques substitués à l'azote (VII) en une seule étape. Ce résultat constitue un exemple remarquable d'une réaction de déplacement nucléophile intra-moléculaire d'un atome d'halogène aromatique.

Parmi les diverses réactions utilisées pour l'édification du cycle indolique, il existe un nombre limité d'exemples mettant en œuvre une réaction de déplacement nucléophile d'un atome d'halogène aromatique par un atome d'azote ([1]). Citons un travail russe ([2]) où les auteurs mettent à profit la grande mobilité d'un halogène situé sur le carbone voisin de l'atome d'azote d'un noyau pyridinique pour l'édification d'un cycle azaindolique.

Me CH₂-CH₂-Cl Cl N Cl $\xrightarrow[\text{Et OH.}]{NH_3}$ Me Cl N N H $\xrightarrow{-H_2}$ Me Cl N N H

La réaction de l'époxyde (I) ([3]) avec une amine secondaire (II) conduit à l'α-amino-alcool (III).

(I) + (II) $\xrightarrow[\text{40 h, avec ou sans solvant}]{160\,°C}$ (III)

Cet époxyde, dans des conditions semblables, réagit avec une amine primaire pour engendrer un composé que nous avons identifié à un dérivé indolique N - substitué (VII).

Ce dernier est obtenu vraisemblablement par l'intermédiaire de l'indolinol (VI) qu'il n'a pas été possible d'isoler dans les conditions où nous opérions.

Le tableau I rassemble les différents résultats obtenus au cours de cette première étude.

TABLEAU I

(VII)

VII	R_1	R_3	F	Rdt (%) (a)
a	H	CH_2-CH_2-OH	140 —1 °C	97
b	H	$CH_2-CH_2-CH_2-OH$	127 —8 °C	Quantitatif
c	H	$CH_2-CH\ OH-CH_3$	134—5 °C	//
d	OCH_3	$CH_2-CH_2-CH_2-OH$	103 °C	//
e	H	CH_2–(pyridyl)	127 °C	//
f	H	CH_2–(phényl)	141 °C	//
g	H	$(CH_2)_3-N(CH_3)_2$		//
		oxalate	206 °C	
h	H	$(CH_2)_3-N(C_2H_5)_2$		//
		oxalate	191 °C	
i	OCH_3	$(CH_2)_3-N(C_2H_5)_2$		//
		oxalate	158 — 9 °C	
j	H	$(CH_2)_2-N$(morpholino)O	122 °C	//
		oxalate	203 —4 °C	
k	OCH_3	$(CH_2)_2-N$(morpholino)O	134,5 °C	//
		oxalate	168 °C	
l	H	$(CH_2)_3-N$(morpholino)O	96 °C	//
		oxalate	187 °C	
m	H	$(CH_2)_3-N$(pipéridino)	201 — 3 °C	//
		oxalate	226 °C	
n	OCH_3	$(CH_2)_3-N$(pipéridino)		//
		oxalate	218 °C	

(a) Rendement brut; pureté satisfaisante contrôlée par chromatographie sur gel de silice.

(I) + R_2-NH_2 (IV) $\xrightarrow[40\,h]{160\,°C}$ avec ou sans solvant [(V)] → [(VI)] → (VII)

L'application de cette réaction à d'autres époxydes, de formule générale (VIII) susceptibles de conduire à des dérivés de l'indole, fournit des résultats similaires, à la seule différence que les rendements observés sont inférieurs (tableau II).

TABLEAU II

(X)

(X)	R_1	R_2	F	Rdt (% base)
(a)	phényl	$(CH_2)_2-N(CH_3)_2$; HCl	199 °C	20 %
(b)	"	$(CH_2)_3-N$; oxalate	208 °C	40 %
(c)	"	$(CH_2)_3-N$ O ; " "	191 °C	55 %
(d)	"	$(CH_2)_2-N$ O ; " "	188 °C	25 %
(e)	α-picolyl	$(CH_2)_3-N$; " "	178-9 °C	70 %
(f)		$(CH_2)_3-OH$; HCl	152 °C	50 %

La mise en œuvre de cette réaction est effectuée en chauffant à 160°C pendant 40 h (temps moyen) l'époxyde et l'amine prise en excès (si l'on opère sans solvant) ou en proportion stoechiométrique si l'on opère dans un solvant (éthanol) à l'autoclave.

R_1 O + R_2 — NH_2 → OH R_1 Cl CH_2 HN R_2 → R_1 N R_2

(VIII) (IX) (X)

Au contraire en opérant à 135°C (reflux de l'alcool amylique), on isole les aminoalcools intermédiaires (IX).

Tous les composés décrits dans cette Note ont une analyse centésimale satisfaisante et leurs propriétés spectrales (infrarouge, ultraviolet, RMN) sont en accord avec les formules proposées.

Nous poursuivons l'étude de cette réaction, afin de vérifier sa généralité, ce qui présenterait un grand intérêt pour les synthèses dans cette série.

(*) Séance du 25 février 1974.

(1) R. J. Sundberg, *The chemistry of indoles*, XVIII, Academic Press, New York, 1970.

(2) L. N. Yakhontov, M. Y. Uritskaya et M. V. Rubstov, *J. Gen. Chem. USSR*, 34, 1964, p. 1954.

(3) L'époxyde (I), obtenu à partir d'une oléfine par action de l'acide métachloroperbenzoique est un racémique. Pour simplifier l'exposé nous indiquons uniquement la forme α de l'époxyde.

Services Techniques de l'Armée,
8, *rue Rochebrune,*
91220 *Brétigny.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Interactions diastéréoisomères d'énantiomères en phase liquide* III [(1), (2)]. *Variation non linéaire du pouvoir roratoire de certains complexes de coordinats chiraux en fonction de la composition énantiomérique de ces coordinats.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Guetté**, **Dominique Boucherot** et **Alain Horeau**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

En 1969, l'un de nous (1) a montré que le pouvoir rotatoire de l'acide α-méthyl α-éthylsuccinique partiellement dédoublé en solution dans le chloroforme ne varie pas linéairement en fonction de la composition énantiomérique (3). Autrement dit, contrairement à ce que l'on supposait jusqu'alors et à ce que l'on observe effectivement dans la majorité des cas, la pureté optique (3) de ce diacide partiellement dédoublé, en solution dans $CHCl_3$, n'est pas égale à l'excès énantiomérique [(3), (4)].

Jusqu'à présent, ce phénomène n'a été observé nettement que dans le cas de certains acides succiniques α, α-disubstitués chiraux en solution dans des solvants peu ionisants (5). Nous allons montrer ici qu'un phénomène analogue peut être observé dans le cas de certains complexes de coordinats chiraux en solution aqueuse.

Depuis les premiers travaux de Biot (6) et Gernez (7) on sait que le pouvoir rotatoire des α-hydroxyacides est considérablement modifié en présence de divers agents complexants : acide borique, molybdates, arséniates ou tungstates par exemple. Ce phénomène a fait l'objet d'un grand nombre d'études (8) et son existence a été souvent mise à profit pour exalter le pouvoir rotatoire des α-hydroxyacides, ce qui permet de mesurer avec plus de précision la pureté optique de ces composés [*voir* par exemple (9), (10)]. Pour que ce procédé puisse être utilisé, il convient de s'assurer que le pouvoir rotatoire de ces complexes d'α-hydroxyacides varie linéairement en fonction de la composition énantiomérique du produit partiellement dédoublé. Nous avons trouvé que ce n'est pas toujours le cas et nous donnerons comme exemple les résultats obtenus à l'aide de l'acide mandélique en présence de molybdate d'ammonium.

INFLUENCE DES PROPORTIONS DE MOLYBDATE D'AMMONIUM SUR LE POUVOIR ROTATOIRE DE L'ACIDE MANDÉLIQUE. — Comme l'ont montré Voelter et coll. (8a) le dichroïsme circulaire de cet hydroxyacide en solution dans l'eau et en présence de molybdate d'ammonium $[(NH_4)_6\ MO_7O_{24}, 4\ H_2O]$ dépend du rapport moléculaire ρ : molybdate d'ammonium/acide mandélique.

De notre côté, nous avons mesuré les variations du pouvoir rotatoire de cet acide, énantiomériquement pur, en utilisant une concentration totale d'acide mandélique constante égale à 0,1 M et en faisant varier la concentration en molybdate d'ammonium de 0 à 0,2 M (ρ variant ainsi de 0 à 2). Dans ces conditions, la rotation spécifique de l'acide mandélique (S) en présence de molybdate d'ammonium dans l'eau est positive si $\rho < 0{,}063$. Elle devient négative si $\rho > 0{,}063$ passe par un minimum quand $\rho = 0{,}4$ et se stabilise à $-66{,}5°$ quand ρ est supérieur à 1.

INFLUENCE DE LA COMPOSITION ÉNANTIOMÉRIQUE SUR LA ROTATION SPÉCIFIQUE DES COMPLEXES FORMÉS PAR L'ACIDE MANDÉLIQUE ET LE MOLYBDATE D'AMMONIUM. — Dans un premier temps nous avons vérifié que la rotation spécifique de l'acide mandélique seul en solution dans l'eau ($c = 1{,}52$) est une fonction linéaire de sa composition énantio-

mérique. Puis nous avons tenté la même étude en maintenant la concentration totale d'acide mandélique (0,1 M) mais en opérant cette fois en présence de molybdate d'ammonium, le rapport moléculaire ρ étant égal à 0,04. Dans ces conditions, la rotation spécifique de l'énantiomère pur est égale : $[\alpha_0]_D^{22}$ 45,6°. Si l'on utilise un mélange contenant 75 % d'acide dextrogyre et 25 % lévogyre (E_E : 50 %) la rotation spécifique de ce produit dans les mêmes conditions ([11]) est $[\alpha]_D^{22}$ 19°. En admettant que la rotation spécifique varie linéairement en fonction de l'excès énantiomérique, cette dernière mesure permet de calculer la valeur de la rotation spécifique extrapolée ([12]) pour l'énantiomère pur : $[\alpha_E]_D^{22}$ 38°, qui diffère notablement de celle que nous avons mesurée.

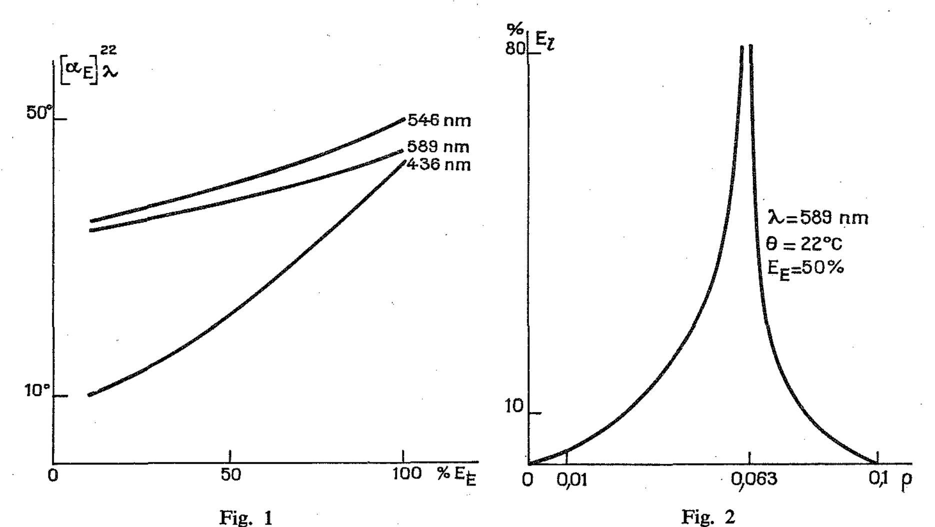


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Variations de la rotation spécifique extrapolée $[\alpha_E]_\lambda^{22}$ de l'acide mandélique en solution aqueuse ($c = 1{,}52$) et en présence de molybdate d'ammonium ($\rho = 0{,}04$), en fonction de l'excès énantiomérique et à diverses longueurs d'onde.

Fig. 2. — Variations de E_l pour l'acide mandélique, influence du rapport ρ des concentrations de molybdate d'ammonium et d'acide mandélique ($c = 1{,}52$) en solution aqueuse.

Il existe donc un net écart à la linéarité E_l que nous chiffrerons par le rapport

$$E_l = \frac{[\alpha_0]_\lambda^t - [\alpha_E]_\lambda^t}{[\alpha_0]_\lambda^t}$$

et dans l'exemple ci-dessus : $E_l = 16{,}5$ %.

Le réseau de courbes (*fig.* 1) représente les variations de la rotation spécifique extrapolée $[\alpha_E]_\lambda^t$ en fonction de l'excès énantiomérique pour diverses longueurs d'onde. On constate que :

1° ces courbes s'écartent d'autant plus des horizontales observées en l'absence d'écart à la linéarité, que l'excès énantiomérique est plus faible;

2° l'importance de ce phénomène varie selon la longueur d'onde utilisée.

Nous avons étudié l'influence du rapport ρ sur l'importance de l'écart à la linéarité E_l défini comme précédemment. La figure 2 illustre les résultats obtenus pour la longueur d'onde 589 nm, à partir des valeurs $[\alpha_E]_\lambda^t$ calculées pour un excès énantiomérique de 50 %.

Selon notre définition de E_l, la courbe présente une discontinuité pour $\rho = 0{,}063$ puisque $[\alpha_0]_\lambda^t$ est alors nulle. On constate que l'écart à la linéarité devient négligeable si $\rho \geqq 0{,}1$.

Le même phénomène a été retrouvé dans le cas de plusieurs autres hydroxyacides en présence de molybdate ou de tungstate d'ammonium et la description de nos observations fera l'objet d'un Mémoire plus détaillé.

Bien que de très nombreux travaux aient été consacrés à l'étude des complexes formés par les α-hydroxyacides et divers molybdates ou tungstates, il subsiste malgré tout certaines incertitudes concernant la stœchiométrie de leur formation, leur structure et leur domaine de stabilité. De plus ces travaux ont été effectués sans tenir compte du phénomène nouveau que nous venons de décrire. Pour ces raisons, il nous est impossible de proposer actuellement une hypothèse suffisamment sûre, susceptible de rendre compte des écarts à la linéarité des variations du pouvoir rotatoire que nous avons observés. Toutefois, il est vraisemblable que ces écarts sont dus à une stéréosélectivité de formation des complexes mis en jeu et dans une autre publication les résultats de mesures calorimétriques apportant, selon nous, un élément de réponse à ce problème seront exposés.

(*) Séance du 25 mars 1974.

(1) A. Horeau, *Tetr. Lett.*, 1969, p. 3121.

(2) J. P. Guette, D. Boucherot et A. Horeau, *Tetr. Lett.*, 1973, p. 465.

(3) Nous définissons : *la composition énantiomérique* C_E d'un mélange de deux antipodes d'une substance chirale par le rapport entre la concentration de l'un des énantiomères et la somme des concentrations des deux antipodes $C_E = [D]/[D] + [L]$; *l'excès énantiomérique* contenu dans ce même mélange est défini selon Morrison et Mosher (4) par $E_E = [D]-[L]/[D] + [L]$; *la pureté optique* de la substance partiellement dédoublée est égale au rapport de la rotation spécifique de ce mélange à celle de l'énantiomère pur, mesurée strictement dans les mêmes conditions.

(4) J. D. Morrison et H. S. Mosher, *Assymetric Organic Reactions*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1971.

(5) J. P. Guette, D. Boucherot et A. Horeau, Résultats non publiés.

(6) J. B. Biot, *Mem. Acad. Sci*, 16, 1837, p. 259; *Ann. Chim. Phys.*, 11, 1844, p. 82; 29, 1850, p. 341 et 59, 1860, p. 229.

(7) D. Gernez, *Comptes rendus*, 104, 1887, p. 783 et 112, 1891, p. 226.

(8) Pour des travaux récents, *voir* par exemple : (*a*) W. Voelter, E. Bayer, G. Barth, E. Bunnenberg et C. Djerassi, *Chem. Ber.*, 102, 1969, p. 2003; (*b*) M. Cadiot et B. Viossat, *Rev. Chim. min.* 6, 1969, p. 727; (*c*) A. G. Paulinova et A. A. Fedorov, *Réf. Zh. Khim.*, 1972; *Abstr.* 6 *V* 87 et *C. A.* 78, 48738 *j*.

(9) A. Meister, *Biochemical Preparations*, J. Wiley, New York, 8, 1961, p. 75.

(10) T. Tanabe, S. Yajima et M. Imaida, *Bull. Soc. Chem. Japan*, 41, 1968, p. 2178.

(11) La sensibilité du pouvoir rotatoire des complexes molybdiques d'α-hydroxyacides au pH du milieu est connue (8). Nous avons vérifié dans notre cas que le pH des différentes solutions ne dépend pas (à 0,50 % près) de la composition énantiomérique de l'acide mandélique.

(12) $[\alpha_E]_\lambda^t = [\alpha_{\text{observé}}]_\lambda^t / E_E$.

Collège de France,
Laboratoire de Chimie organique
des Hormones,
place Marcelin-Berthelot,
75231 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le mécanisme de la formation du sel de triphényl-2.4.6 pyrylium en milieu aqueux à partir de la triphényl-1.3.5 pentène-2 dione-1.5.* Note (*) de MM. **Robert Hubaut** et **Jean Landais** †, présentée par M. Henri Normant.

L'étude cinétique de la cyclisation de la triphényl-1.3.5 pentène-2 dione-1.5 en milieu aqueux parait montrer l'existence de deux intermédiaires possibles dans le mécanisme de formation des sels de pyrylium.

L'énolisation, limitée par un équilibre céto-énolique dans les milieux peu acides, semble être la première étape. La formation d'un pyrannol à partir de l'énol formé serait l'étape lente quelle que soit l'acidité du milieu.

L'action des acides protoniques sur les δ-dicétones éthyléniques **1** conduisant aux sels de pyrylium **2** est bien connue [1] :

R′ ; R–C(=O)–CH=C(R′)–CH_2–C(=O)–R″ ; A^-H^+ ; ⇌ ; R′ ; ⊕ ; R ; O ; R″ ; + H_2O

1 ; **2** A^-

Alors que la réaction d'ouverture du fluoborate de triphényl-2.4.6 pyrylium en « pseudo-base » a fait l'objet d'une étude cinétique [2], aucune étude du mécanisme de réaction de cyclisation n'a, à notre connaissance, encore été faite de façon systématique. Nous l'avons entreprise en choisissant la δ-dicétone **3** dont la structure dicétonique a été démontrée par Berson [3] et obtenue à partir du cation pyrylium correspondant sous forme cisoïde [4]. Celle-ci se transforme quantitativement en sel de pyrylium **4** sous l'action des acides [5].

ø ; ø ; O ; O ; ø ; + HCl ; ⇌ ; ø ; ⊕ ; ø ; O ; ø ; + H_2O

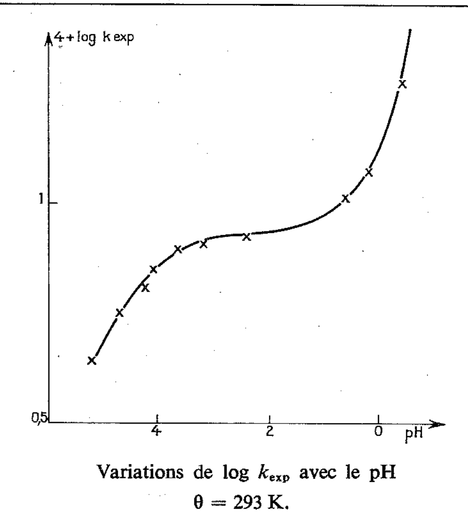
3 ; **4** Cl^-

L'étude de la cyclisation de la dione **3** a été effectuée en milieu hydroalcoolique, à concentration constante en ions H_3O^+, à 66 % d'eau en volume. La pseudo-base est mise en solution M/12 000 dans le milieu réactionnel. La cinétique de la réaction a été suivie par l'absorption électronique, à une longueur d'onde caractéristique du sel de pyrylium **4** : 405 nm [6]. La vitesse initiale est déterminée par la méthode de la tangente à l'origine.

L'ordre partiel de la réaction par rapport à la dicétone **3** est égal à 1 car la courbe du logarithme des vitesses initiales en fonction du logarithme de la concentration en dione est une droite de pente 1.

La figure montre l'évolution de la constante de vitesse calculée à partir de l'équation intégrée d'une réaction de pseudo-premier ordre : $\log C_0/C = kt$.

On observe d'abord une augmentation rapide de la constante de vitesse avec la concentration en ions H_3O^+, jusqu'à pH 4 environ, puis la courbe décrit un palier et la constante augmente de nouveau avec l'acidité du milieu en dessous de pH 2.



Variations de log k_{exp} avec le pH
$\theta = 293$ K.

1. Milieux faiblement acides. — Dans les milieux faiblement acides, constitués par des mélanges tampons acide citrique N/10, phosphate disodique N/5, constante de vitesse globale et concentration finale en sel de pyrylium augmentent avec l'acidité du milieu. En dessous de pH 3, l'absorption en fin de réaction correspond à la transformation totale de la dicétone en sel de pyrylium (tableau I).

Tableau I

Pourcentage de sel de pyrylium formé en milieu hydroalcoolique
$\theta = 293$ K

pH	4,69	4,23	4,09	3,64	2,4	0
τ (%)	17	34,5	50	71	100	100

La substitution des hydrogènes en α du carbonyle en -5 par des atomes de deutérium entraîne une diminution de la vitesse d'un facteur 4 (tableau II).

Tableau II

Effet isotopique en milieu hydroalcoolique
$\theta = 293$ K

pH	4,69	4,09	3,64	0
V_H/V_D	4	3,9	3,8	3

La catalyse générale, étudiée en faisant passer les concentrations respectives de l'acide citrique de N/10 à N/50 puis N/100 et du phosphate disodique de N/5 à N/25 puis N/50 pour un même pH, est perceptible dans ces milieux de faible acidité (tableau III).

2. Milieux d'acidité moyenne. — Pour les milieux d'acidité moyenne pH 4 à 2 environ, constitués soit par des tampons préparés à partir de mêmes constituants que précédemment, soit par des solutions hydroalcooliques d'acide chlorhydrique, la figure montre un amortissement sensible dans l'évolution des vitesses. La constante de vitesse

de la réaction devient sensiblement indépendante du pH du milieu. D'autre part, l'effet de catalyse générale diminue puis s'annule (tableau III).

TABLEAU III

Étude de la catalyse générale
$\theta = 293$ K

V_1 : acide citrique N/10 -phosphate disodique N/5
V_2 : » » N/50 » » N/25
V_3 : » » N/100 » » N/50

pH	5,2	4,69	4,23	4,09	3,64
V_1/V_2	1,2	1,1	1,08	1,05	1
V_1/V_3	1,5	1,25	1,1	1,07	1

3. MILIEUX FORTEMENT ACIDES. — Dans les milieux fortement acides, de pH inférieur à 2, constitués par des solutions de HCl dans des mélanges eau-alcool, nous observons une augmentation rapide de la constante de vitesse de la cyclisation avec la concentration en protons. L'effet isotopique décroît pour prendre la valeur 3 à pH 0 (tableau II).

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — Dans les conditions de notre étude, il nous semble logique d'admettre que l'énolisation de la cétone **3** constitue le processus initial :

Ø Ø Ø
H_3O^+ H_2O
Ø O O Ø ⇌ Ø $\overset{+}{O}$H O Ø ⇌ Ø OH O Ø
3 **5** **6**

Cette réaction d'énolisation est compatible avec les résultats que l'on observe. En milieu faiblement acide, le pré-équilibre rapide de protonation de la cétone n'est pas totalement déplacé vers la forme protonée **5**, et, la dicétone **3** restant dans le milieu ne subit pas la réaction de cyclisation. Le taux de transformation en sel de pyrylium **4** augmente avec la concentration en ions H_3O^+ pour atteindre 100 % vers pH 3. L'étape de la transformation de **5** en **6** par suite de l'arrachement du proton méthylénique par l'eau subit la catalyse générale par les anions des sels. Ce résultat est en accord avec les constatations de Bell (7).

L'effet isotopique que nous avons observé est également voisin de celui qui a été avancé par Bell et coll. pour la formation d'un énol (8).

Dans les milieux de pH inférieur à 4, les résultats de notre étude indiquent que la constante de vitesse est d'abord indépendante du pH et croît ensuite rapidement. Nous pensons que l'étape lente de la réaction pourrait être la cyclisation de l'énol **6** en hydroxy-6 pyranne **7**, hémiacétal instable qui conduirait au sel de pyrylium, sous l'action des acides protoniques, au cours d'une étape rapide.

Ø Ø Ø
H_2O / H_3O^+ A^-H^+
Ø OH O Ø → Ø O OH Ø → Ø $\overset{+}{O}$ Ø + H_2O
6 **7** **4** A^-

Le processus de formation de l'hemiacétal 7 est comparable à la mutarotation du glucose, soumis à la catalyse générale acide-base, le rôle catalytique étant joué par l'eau en l'absence de catalyseur additionnel ([9]). L'évolution de la constante de vitesse de notre réaction est similaire en effet à celle trouvée par Lowry dans l'étude cinétique de la mutarotation du glucose : formation du β-D-glucose à partir de son anomère ([10]).

La formation du pyrannol 7 a d'ailleurs été évoquée par Williams dans son étude cinétique de la réaction réversible d'hydrolyse du sel de triphényl-2.4.6 pyrylium ([2]).

Cependant, cet auteur met en doute la formation intermédiaire de l'énol, en se basant sur les valeurs des constantes de vitesse données par Bell pour l'énolisation de certaines cétones : $10^{-6}\ s^{-1}$ ([11]). Ces valeurs seraient trop faibles pour être compatibles avec celles de la constante de vitesse de cyclisation qu'il a calculées et qui sont du même ordre de grandeur que les nôtres : $10^{-4}\ s^{-1}$.

Nous pensons que son argument ne permet pas d'écarter la formation intermédiaire de l'énol car les valeurs données par Bell dans la référence de Williams ne concernent que certaines cétones aliphatiques de type différent de notre dicétone. Il est d'autre part établi que certaines énolisations peuvent avoir des constantes de vitesse allant jusqu'à des valeurs de l'ordre de $10^{-2}\ s^{-1}$ en milieu acide chlorhydrique-eau ([8]).

Dans le but de préciser davantage la nature et la stabilité des composés intermédiaires possibles et de comparer leur vitesse de formation respective, nous nous proposons d'étendre l'étude de cette cyclisation à d'autres conditions expérimentales (solvants non hydroxylés : acétone, acétonitrile; milieux non aqueux) et à d'autres ènes diones.

Nous avons eu sur ce sujet de nombreuses discussions fructueuses avec Mme P. Viout et M. M. Simalty.

(*) Séance du 25 mars 1974.

([1]) A. R. Katritzky et J. M. Lagowski, *The Principles of heterocyclic chemistry*, Methuen and Co. Ltd., p. 17.

([2]) A. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2733.

([3]) J. A. Berson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 358.

([4]) G. Rio et Y. Fellion, *Tetr. Lett.*, 1962, p. 1213.

([5]) G. Georgoulis, J. Landais, C. Prevost et M. Siemiatycky, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3168.

([6]) Y. Maroni-Barnaud, P. Maroni, M. Simalty et Y. Madaule, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1970, p. 1398.

([7]) R. P. Bell et Lidwell, *Proc. Roy. Soc.*, A, 176, 1940, p. 88.

([8]) R. P. Bell et J. E. Crook, *Proc. Roy. Soc.*, A, 286, 1965, p. 285.

([9]) C. G. Swain et J. F. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2534.

([10]) T. M. Lowry et G. F. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2539.

([11]) R. P. Bell, G. R. Millier, J. W. Mansfield et D. G. Street, *J. Chem. Soc.*, série B, 1967, p. 827.

Laboratoire de Chimie organique III,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

BIOCHIMIE. — *Étude préliminaire du mécanisme de la 3-déhydroquinate synthétase de* Escherichia coli : *Effet isotopique cinétique.* Note (*) de MM. **Pierre Le Maréchal** et **Robert Azerad**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La conversion de l'acide 3-désoxy-D-*arabino*-heptulosonique 7-phosphate [5-^{3}H] [4, 5, 6, 7-^{14}C] en acide 3-déhydroquinique par la 3-déhydroquinate synthétase de *Escherichia coli* est accompagnée d'un effet isotopique cinétique au niveau du tritium porté par le carbone-5 du substrat. Cet effet, observé à différents pH, confirme l'existence d'un intermédiaire 5-cétonique, formé dans une première étape non limitante, au cours de la cyclisation de l'acide 3-désoxy-D-*arabino*-heptulosonique 7-phosphate.

INTRODUCTION. — La réaction de cyclisation conduisant à la biosynthèse des acides aminés aromatiques et de certaines quinones est catalysée par la 3-déhydroquinate synthétase qui transforme, en présence de NAD^+ et de Co^{++}, le 3-désoxy-D-*arabino*-heptulosonate-7-phosphate (DAHP) en 3-déhydroquinate (3-DHQ). Le 3-DHQ est ensuite déshydraté en 3-déhydroshikimate (3-DHS) puis réduit en shikimate (SK) [schéma 1].

Le mécanisme de cette réaction de cyclisation a été étudié par Sprinson et coll. [(1), (2)] qui ont suggéré une oxydoréduction intermédiaire par NAD^+ au niveau du carbone -5 du DAHP, et une condensation d'un méthylène terminal, formé par déphosphorylation, sur le carbonyle en -2.

DAHP — 3-DHQ — 3-DHS — SK

Schéma 1

Un des mécanismes réactionnels possibles, catalysé par la 3-déhydroquinate synthétase est décrit dans le schéma 2, où nous avons figuré certains intermédiaires sous forme pyranosique. L'oxydation du DAHP en -5, suivie de l'énolisation du carbonyle ainsi formé conduit à l'élimination facilitée du groupe phosphate et à l'ouverture de la liaison hémiacétalique. La réduction du carbonyle en -5 déstabilise l'énol et permet la cyclisation par l'attaque du carbone -7 sur le carbonyle en -2. L'ouverture de la liaison hémiacétalique, *après* réduction par NADH constitue une alternative possible à ce schéma réactionnel.

Nous avons essayé de mettre en évidence l'intervention de NAD^+ par la mesure d'un effet isotopique du tritium au niveau du carbone -5 du DAHP qui devrait se traduire par une augmentation continue dans le temps de l'activité spécifique du tritium dans le produit, le 3-DHQ.

L'existence d'un tel effet est conditionnée, dans un mécanisme réactionnel complexe comme celui du schéma 2 par :

(1) Le transfert stéréospécifique du tritium du même côté du NAD^+ dans les deux réactions d'oxydoréduction. Une telle spécificité a déjà été mise en évidence dans un mécanisme analogue (3).

(2) La limitation de la vitesse globale de réaction par la première étape, se traduisant par un effet isotopique élevé; ou bien l'existence d'un équilibre rapide précédant une ou plusieurs étapes lentes (réactions 2 et 3) se traduisant par un effet isotopique faible d'équilibre. Les réactions 4 et 5 sont des réactions rapides car il a été montré précédemment que l'apparition du 3-DHQ et la libération de phosphate sont simultanées ([1]).

Schéma 2

Méthodes expérimentales. — La 3-DHQ synthétase a été purifiée 10 fois à partir d'un extrait acellulaire de *Escherichia coli* 83-1 ([4]) par précipitation au sulfate d'ammonium et traitement sur gel de phosphate de calcium ([5]). La 3-DHQ déhydratase et la 3-DHS réductase ont été purifiées à partir de *E. coli* 83-24 [([6]), ([7])].

Préparation du DAHP [5-^{3}H] [4, 5, 6, 7-^{14}C]. — Un mélange de D-glucose [4-^{3}H] (Radiochemical Centre, Amersham) et de D-glucose [U-^{14}C] (CEA, Saclay) a été phosphorylé en présence d'hexokinase et d'un système régénérateur d'ATP en D-glucose-6-phosphate [4-^{3}H] [U-^{14}C] et celui-ci traité par 1, 7 équivalent de tétraacétate de plomb ([8]) pour donner l'érythrose-4-phosphate [2-^{3}H] [U-^{14}C] qui est condensé avec le phosphoénol-pyruvate en présence de la DAHP-synthétase d'un extrait de *Bacillus subtilis* SB 167 (déficient en 3-DHQ synthétase). Le DAHP [5-^{3}H] [4, 5, 6, 7-^{14}C] ainsi obtenu est dilué avec du DAHP froid ([9]) et purifié par chromatographie sur « Dowex » 1 X 8 (forme Cl^{-}).

Afin de vérifier la localisation du tritium, le DAHP ainsi préparé a été transformé en shikimate par voie enzymatique; ce dernier a été converti soit en acide 3, 4-dihydroxybenzoïque, soit en acide phénylpyruvique par des méthodes précédemment décrites [([10]), ([11])]. La localisation exclusive du tritium en position -5 est prouvée par les résultats obtenus : toute la radioactivité -^{3}H, conservée dans le phénylpyruvate, est perdue dans le 3, 4-dihydroxybenzoate.

Mesure de l'effet isotopique cinétique. — La disparition du DAHP [5-^{3}H] [4, 5, 6, 7-^{14}C] en présence de NAD^+, Co^{++}, 3-DHQ synthétase, et d'un excès de 3-DHQ déhydratase, à 37°C, est suivie par la mesure de l'absorption du 3-DHS à 234 nm. Parallèlement, on prélève des aliquots pour la mesure colorimétrique [12] du DAHP résiduel et pour la mesure du rapport ^{3}H/^{14}C. Ces derniers sont acidifiés à pH 4, 5, chauffés 30 s à 90°C, puis incubés à pH 7,2 en présence de 3-DHS réductase et d'un système régénérateur de NADPH; la conversion en shikimate est complète après une nuit à 37°C. On sépare le shikimate et le DAHP par chromatographie sur « Dowex » 1 X 8 (forme Cl^-) en éluant respectivement par HCl 0,03 N et HCl 0,2 N. Les rapports ^{3}H/^{14}C du shikimate (mesurés en scintillation liquide) sont inchangés après méthylation et purification de l'ester méthylique par chromatographie sur couche mince.

Résultats et discussion. — L'effet isotopique cinétique, suivi dans le produit de la réaction, peut être calculé à l'aide de la relation de Ropp [13] :

$$\frac{k}{k^*} = \frac{\text{Log}(1-f)}{\text{Log}(1-rf)},$$

où

f est le pourcentage de la réaction;

r est le rapport des concentrations molaires du produit formé au temps t au produit formé à 100 % de réaction (ce rapport s'identifie au quotient des rapports ^{3}H/^{14}C du produit).

Tableau

Effet isotopique cinétique, mesuré à différents pH, *pour la formation du* 3-DHQ [4-^{3}H] [2, 3, 4, 5-^{14}C].

pH	Pourcentage de réaction	$\frac{k}{k^*} = \frac{\text{Log}(1-f)}{\text{Log}(1-rf)}$	$\frac{k}{k^*}$ moyen $\pm \sigma m$ [a]
	12,0	1,973	
	32,0	1,892	
6,84.....	57,4	2,030	1,98 ± 0,02
	79,5	2,008	
	98,0	1,982	
	14,0	1,532	
	26,0	1,607	
7,40 [b]...	38,6	1,569	1,57 ± 0,01
	61,4	1,604	
	83,3	1,579	
	98,4	1,541	
	65,0	1,507	
7,40.....	90,0	1,457	1,54 ± 0,04
	98,0	1,649	
	99,5	1,533	
	15,7	1,358	
	35,2	1,331	
8,10.....	56,0	1,279	1,29 ± 0,03
	73,1	1,234	
	89,0	1,230	

[a] σm : Erreur-type sur la moyenne. [b] pH optimum de la 3-DHQ synthétase d'*E. coli* [1].

k/k^* représente le rapport des vitesses de formation du produit à partir des substrats non tritié et tritié.

Les valeurs de k/k^* obtenues à trois différents pH, à partir des rapports $^3H/^{14}C$ de l'acide shikimique, résultant de la déshydratation et de la réduction du 3-DHQ, sont rapportés dans le tableau. Elles indiquent un effet isotopique cinétique net variant de 1,29 à 1,98 pour des pH de 8,10 à 6,84, et constant jusqu'à un pourcentage élevé de réaction. L'effet isotopique cinétique observé est faible mais confirme l'intervention d'une oxydo-réduction par le NAD^+ au niveau du carbone -5 du DAHP.

La faible valeur du rapport k/k^* ainsi que sa variation en fonction du pH semblent indiquer un effet isotopique cinétique sur une réaction équilibrée suivie d'une ou plusieurs réactions limitantes; en effet, l'augmentation de la concentration en protons doit entraîner une accélération de l'interconversion des formes cétone et alcool au niveau de l'étape 1 (schéma 2) et provoquer ainsi une discrimination plus importante entre les molécules tritiées et non tritiées. Il faut cependant tenir compte du fait que les variations d'effet isotopique ont été mesurées à des pH où la vitesse globale de la réaction varie d'un facteur 1,5 à 2 et que l'interprétation présentée ci-dessus ne tient compte ni de l'effet de l'isotope sur les constantes d'affinité du substrat et de chacun des intermédiaires supposés pour l'enzyme, ni des variations de ces constantes en fonction du pH. Une étude cinétique détaillée de chacune des étapes du schéma 2 est en cours.

(*) Séance du 8 avril 1974.

(1) P. R. SRINIVASAN, J. ROTHSCHILD et D. B. SPRINSON, *J. Biol. Chem.*, 238, 1963, p. 3176.
(2) S. L. ROTENBERG et D. B. SPRINSON, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, 67, 1970, p. 1669.
(3) G. L. NELSESTUEN et S. KIRKWOOD, *J. Biol. Chem.*, 246, 1971, p. 7533.
(4) B. D. DAVIS, *J. Bacteriol*, 64, 1952, p. 729.
(5) P. LE MARÉCHAL et R. AZERAD (Publication en préparation).
(6) S. MITSUHASHI et B. D. DAVIS, *Biochim. Biophys. Acta*, 15, 1954, p. 54.
(7) B. D. DAVIS, C. GILVARG et S. MITSUHASHI, in *Methods in Enzymology*, Academic Press, New York, II, 1955, p. 301-307.
(8) A. S. SIEBEN, A. S. PERLIN et F. J. SIMPSON, *Can. J. Biochem.*, 44, 1966, p. 663.
(9) F. TRIGALO, M. LEVEL et L. SZABO, *J. Chem. Soc.*, 1974 (à paraître).
(10) P. DANSETTE et R. AZERAD, *Biochimie*, 55, 1973, p. 583.
(11) K. H. SCHARF et M. H. ZENK, *Chem. Commun.*, 1971, p. 765.
(12) P. R. SRINIVASAN et D. B. SPRINSON, *J. Biol. chem.*, 234, 1959, p. 716.
(13) G. A. ROPP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 842.

Institut de Biochimie,
Université de Paris XI,
91405 *Orsay.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par diffraction* X *et microscopie électronique de deux phases inédites de la série* $A_{n+1} B_n O_{3n+1}$ (A = Na *et* Ca; B = Nb) (n = 4 *et* 5). Note (*)

de MM. **Alain Carpy**, **Pierre Amestoy** et **Richard Portier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Deux phases inédites de formules $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n = 4$ et 5) dérivées de K_2NiF_4 ont été mises en évidence. Elles appartiennent au système binaire CaO-$NaNbO_3$. Une étude couplée par diffraction X et microscopie électronique a été effectuée.

Au cours des dernières années, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des systèmes binaires MO-M′ O_2 en vue de préparer des oxydes mixtes de formule MM′ O_3 de structure type perovskite. L'étude de certains systèmes pour des rapports $MO/M'O_2 > 1$ a permis la mise en évidence de séries de composés de formule générale $A_{n+1} B_n O_{3n+1}$ (A = Sr, B = Ti) [([1]), ([2])], (A = Ca, B = Ti) [([3]), ([4])], (A = Sr, B = Zr) ([4]), (A = Sr, B = Mn) ([5]). Cependant seuls les membres tels que $n = 1$, 2 et 3 avaient été isolés.

La présente étude est relative au système CaO-$NaNbO_3$. Dans cette série originale de formule $(Na, Ca)_n Nb_n O_{3n+1}$, deux phases inédites ont pu être préparées. Elles correspondent à des valeurs de $n > 3$. $Na_4CaNb_4O_{13}$ ($n = 4$), et $Na_5CaNb_5O_{16}$ ($n = 5$). Nous les avons étudiées tant sur le plan de la diffraction X que sur celui de la microscopie électronique.

Des monocristaux de $Na_4CaNb_4O_{13}$ et $Na_5CaNb_5O_{16}$ ont été obtenus par fusion à 1500°C suivie d'un refroidissement lent des poudres correspondantes.

TABLEAU

Données radiocristallographiques des phases $Na_4CaNb_4O_{13}$ *et* $Na_5CaNb_5O_{16}$

Phases	$Na_4CaNb_4O_{13}$	$Na_5CaNb_5O_{16}$
Symétrie	Quadratique	Quadratique
Paramètres	$a = 3{,}885 \pm 0{,}005$ Å $c = 35{,}85 \pm 0{,}02$ Å	$a = 3{,}904 \pm 0{,}005$ Å $c = 43{,}81 \pm 0{,}03$ Å
Condition d'existence	hkl: $h+k+l = 2n$	hkl: $h+k+l = 2n$
Groupes spatiaux	I422, I4mm, I$\bar{4}$m2 I$\bar{4}$2m, I4/mmm	I422, I4mm, I$\bar{4}$m2 I$\bar{4}$2m, I4/mmm
d_{exp}	$4{,}34 \pm 0{,}05$	$4{,}32 \pm 0{,}05$
d_{theor}	4,37	4,36
Z	2	2

L'étude des diagrammes de Laüe montre que ces deux phases cristallisent dans le système quadratique. L'examen des diagrammes de Bragg et Weissenberg a permis de déterminer les paramètres cristallins (tableau). La seule condition d'existence relevée

concerne les réflexions $h\,k\,l : h+k+l = 2\,n$. Elle conduit aux groupes spatiaux : $I\,4\,2\,2$, $I\,4\,m\,m$, $I\,\bar{4}\,m\,2$, $I\,\bar{4}\,2\,m$ et $I\,4/m\,m\,m$. Les densités mesurées et calculées sont en bon accord avec deux motifs par maille pour chacune de ces deux phases.

RAPPEL DE LA STRUCTURE DE K_2NiF_4. — Le premier membre de la série $A_{n+1}\,B_n\,O_{3n+1}$ possède une structure type K_2NiF_4 (6).

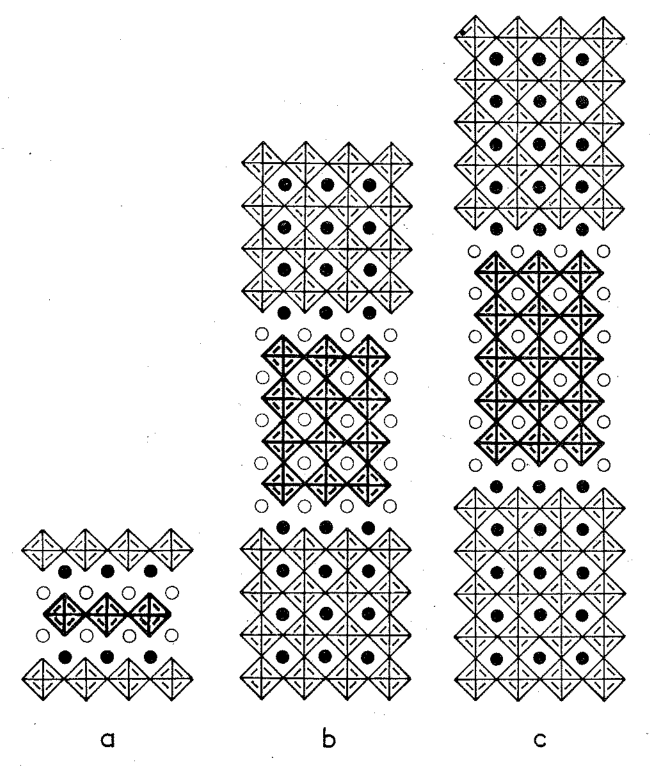


Fig. 1. — Projections sur le plan xOz des structures idéalisées :

(*a*) de K_2NiF_4 ($n = 1$), (*b*) de $Na_4CaNb_4O_{13}$ ($n = 4$),
(*c*) de $Na_5CaNb_5O_{16}$ ($n = 5$)

[les octaèdres (NbO_6) en traits fins sont en cote $y = 0$; ceux en traits pleins en cote $y = 1/2$. Les cercles ouverts représentent les atomes A (Na et Ca) en cote $y = 0$ et les cercles pleins, les atomes A en cote $y = 1/2$].

K_2NiF_4 cristallise dans le système quadratique de mode centré avec les paramètres $a = 4{,}00$ Å et $c = 13{,}07$ Å, le groupe spatial est $I_4/m\,m\,m$. Les octaèdres (NiF_6) liés par quatre sommets forment des feuillets simples *trans* de composition $(NiF_4)_n^{2n-}$ parallèles au plan xOy. Les atomes de potassium s'insèrent entre ces feuillets assurant la cohésion du réseau (*fig.* 1 *a*).

FILIATION STRUCTURALE. — La structure de $Sr_3Ti_2O_7$ a été déterminée par S. N. Ruddlesden et P. Popper (2). Elle est caractérisée par l'existence de feuillets de type perovskite dont l'épaisseur correspond à deux octaèdres; les lacunes sont occupées par une

partie des atomes de strontium, l'autre partie s'insérant entre les feuillets. La composition des structures de Sr_2TiO_4 (type K_2NiF_4) et de $Sr_3Ti_2O_7$ a conduit ces auteurs à envisager une famille de composés dont les structures auraient été bâties sur le modèle suivant :

– des feuillets de n éléments de type perovskite, de composition $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]_\infty$;

– des couches d'atomes A situées entre les feuillets.

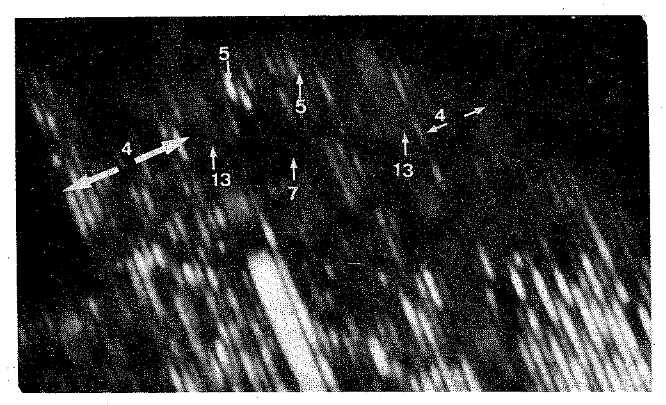


Fig. 2. — Micrographie en fond noir réalisée sur un échantillon correspondant à CaO-4 $NaNbO_3$.

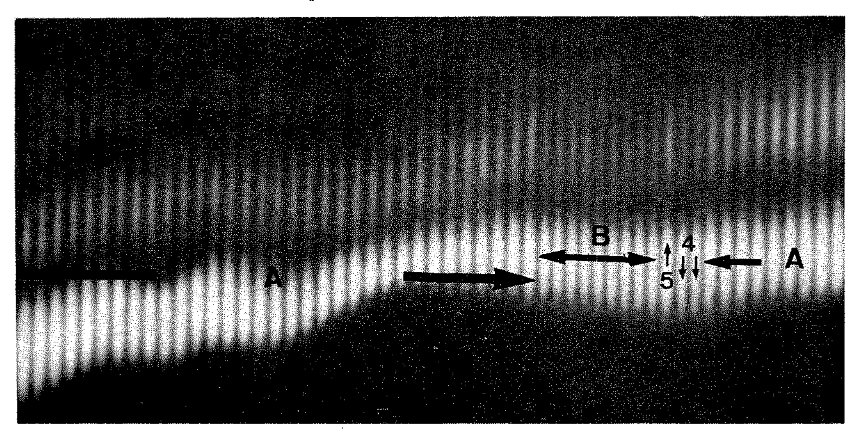


Fig. 3. — Micrographie en fond noir réalisée sur un échantillon correspondant à CaO-5 $NaNbO_3$.

Ainsi chaque membre dérive du précédent par addition d'un motif perovskite; les paramètres cristallins se déduisent simplement du paramètre a_0 de la maille perovskite :

$$a_n \neq a_0,$$
$$c_n \neq 2\,na_0 + 2\,K.$$

La constante K est voisine de 2,5 Å pour la série $(Na, Ca)_{n+1}Nb_nO_{3n+1}$.

La figure 1 (b et c) représente les structures idéalisées proposées pour les phases $Na_4CaNb_4O_{13}$ et $Na_5CaNb_5O_{16}$.

Une étude complète par microscopie électronique du système CaO-$NaNbO_3$ est en cours. Cette technique se révèle parfaitement adaptée à l'étude de défauts et de phases hybrides, phénomènes susceptibles d'apparaître dans de tels systèmes de phases homologues, ainsi que nous l'avons constaté dans un travail récent sur une série $A_nB_nO_{3n+2}$ (système $Ca_2Nb_2O_7$-$NaNbO_3$) ([7]).

Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope «Philips» EM 300 muni d'une platine goniométrique. Les échantillons étudiés se présentent sous forme de minces éclats déposés sur des grilles recouvertes de carbone. Ils sont orientés de telle sorte que seules les réflexions 0 0 1 contribuent à l'image (1 = 2 n).

L'image en fond noir est réalisée avec un diaphragme sélectionnant 4 à 5 réflexions 0 0 1.

La première micrographie (*fig.* 2) est relative à un échantillon de la série homologue $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ et de composition CaO-4 $NaNbO_3$; les cristaux utilisés ont subi deux traitements thermiques de 48 heures à 1200°C. Sur cette micrographie apparaît un ensemble complexe de franges, image de feuillets mal formés, d'épaisseurs différentes et répartis sans grande régularité. La majorité des feuillets correspond aux termes $n = 4$ (17,5 Å) et $n = 5$ (21,9 Å). On note également la présence d'un feuillet $n = 7$ et de trois feuillets $n = 13$. Ceci montre que la température de 1200°C est insuffisante pour la formation d'une phase stœchiométrique parfaitement ordonnée.

La seconde micrographie (*fig.* 3) se rapporte à un échantillon de composition CaO-5 $NaNbO_3$ ayant subi deux traitements thermiques de 48 heures à 1350°C; il apparaît sur ce cliché des franges sombres et claires alternées. Le grand domaine marqué A correspond bien à la composition $Na_5CaNb_5O_{16}$ mais les petits domaines marqués B sont relatifs à des feuillets de quatre octaèdres d'épaisseurs. Ici, encore, l'ordre n'est pas parfaitement réalisé; il implique de nouveaux traitements thermiques des échantillons à des températures supérieures à 1350°C ou des recuits prolongés à cette même température.

(*) Séance du 18 mars 1974.

([1]) S. N. RUDDLESDEN et P. POPPER, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 538.

([2]) S. N. RUDDLESDEN et P. POPPER, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 54.

([3]) R. S. ROTH, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 61, 1958, p. 437.

([4]) G. TILLOCA et M. PEREZ Y JORBA, *Rev. Htes Temp.* et *Refr.*, 1, 1964, p. 331.

([5]) N. MIZUTANI, A. KITAZAWA, N. OHKUMA et M. KATO, *Kagio Kagaku Zasski*, 73, 1970, p. 1097.

([6]) D. BALZ et K. PLIETH, *Z. Elecktrochim.*, 59, 1955, p. 545.

([7]) R. PORTIER, M. FAYARD, A. CARPY et J. GALY, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974 (à paraître en avril 1974).

A. C. et P. A. :

Service de Chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33405 Talence;

R. P. :

Laboratoire de Métallurgie structurale des Alliages ordonnés, Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. n° 221, E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75321 Paris-Cedex 05.

SPECTROCHIMIE. — *Complément à l'étude spectroscopique d'un bromochromate.*

Note de Mlle **Viviane Lepingle, Paul Dhamelincourt, Gérard Palavit** et **Serge Noël**, transmise par M. Georges Champetier.

Les spectres infrarouge et Raman du bromochromate de césium en solution dans le diméthylsulfoxyde ont été enregistrés; une attribution est proposée; elle est comparée à celles trouvées dans la littérature pour CrO_3F^- et CrO_3Cl^-.

Dans le cadre d'une étude chimique des halogénochromates, nous avons pour l'instant abordé les chlorochromates (1); la détermination des analogies et des différences entre caractères chimiques des composés de cette série passe notamment par la connaissance de la liaison $Cr-X$ pour $X = F$ Cl ou Br. Comme l'étude par spectroscopie de vibrations a été entreprise pour CrO_3F^- et CrO_3Cl^- par Stammreich et coll. [(2), (3)] et Carter et Bricker (4), nous nous sommes intéressés tout particulièrement aux bromochromates dont deux termes seulement sont actuellement connus (5).

Le groupe de symétrie de l'ion CrO_3Br^- isolé est $C_3\,v$; afin de conserver cette symétrie, nous avons utilisé le bromochromate de césium en solution non aqueuse : $CsCrO_3Br$ se dissout dans plusieurs solvants organiques, mais, ou bien la solution obtenue n'est pas assez stable dans le temps, ou bien elle est insuffisamment concentrée pour se prêter à une étude spectroscopique. Nous n'avons pu retenir que le solvant diméthylsulfoxyde.

Les spectres infrarouges sont réalisés avec un spectromètre « Perkin-Elmer » 457; quelques gouttes de solution sont introduites entre deux fenêtres en AgCl, ou polyéthylène pour les fréquences observables à des valeurs inférieures à 450 cm^{-1}. L'enregistrement du spectre permet essentiellement d'observer des fréquences situées à 390 et 250 cm^{-1}; pour obtenir des résultats plus complets, nous avons dû utiliser le solide en suspension dans le nujol. Dans le tableau I sont reportées les fréquences observées, avec en regard les valeurs données par Muller (5) pour $CsCrO_3Br$ solide, Stammreich et coll. (3) pour $KCrO_3Cl$ solide, ainsi que nos résultats obtenus avec $Mg(CrO_3Cl)_2$, 9 H_2O notamment pour les basses fréquences, absentes du spectre de Stammreich; enfin les résultats de Stammreich et coll. (2) pour $KCrO_3F$ solide.

Nous n'observons un effet de site que sur le mouvement attribué à la vibration de valence antisymétrique ν_4 de la liaison $Cr-O$.

Il nous a donc semblé nécessaire, afin de proposer une attribution plus complète, d'effectuer des mesures du taux de dépolarisation des raies en diffusion Raman. L'appareil est un spectromètre Raman laser « Coderg » pH 1 équipé d'un monochromateur double à réseaux couplés de 1 800 traits/mm et d'un laser He-Ne émettant la raie rouge 632,8 nm avec une puissance de 180 mW. L'échantillon en solution est introduit dans un tube de verre « pyrex » et placé dans un porte-échantillon tournant afin d'éviter sa décomposition par effet thermique et photochimique. Le spectre enregistré avec $CsCrO_3Br$ dissous dans le diméthysulfoxyde permet d'atteindre sûrement cinq fréquences fondamentales de l'ion CrO_3Br^-; la sixième, à 379 cm^{-1}, masquée en partie par une raie de la DMSO, est cependant localisée en comparant les taux de dépolarisation de la raie du solvant à 388 cm^{-1} sur les spectres du solvant seul et de la solution dans les mêmes conditions d'enregistrement.

TABLEAU I

$KCrO_3F$ (solide) (2)		$KCrO_3Cl$ (solide) (3)		$Mg(CrO_3Cl)_2$, $9H_2O$ (1)		$CsCrO_3Br$ (solide) (5)		$CsCrO_3Br$ (solide) (Nos résultats)	
								1 165	$\nu_1 + \nu_6$
952	ν_4 (E)	963, 948	ν_4 (E)	955, 950	ν_4 (E)	958, 946	ν_4 (E)	965, 958	ν_4 (E)
912	ν_1 (Al)	915	ν_1 (Al)	900	ν_1 (Al)	910	ν_1 (Al)	910	ν_4 (Al)
888	$\nu_2 + \nu_6$	–	–	840	–	–	–	–	–
–	–	735	$\nu_2 + \nu_3$	–	–	–	–	–	–
–	–	726	$2 \times \nu_5$	–	–	–	–	710	$2\nu_5$
635	ν_2 (Al)	438	ν_2 (Al)	475	$2\nu_6$	398, 390	ν_2 (Al)	–	–
370	ν_5 (E)	378, 364	ν_5 (E)	–	–	362	ν_5 (E)	–	–
338	ν_3 (Al)	–	–	–	–	375	ν_3 (Al)	380	ν_2 (Al)
257	ν_6 (E)	–	–	249, 223, 208, 189	ν_6 (E)	–	–	240	ν_3 (A)

Dans le tableau II, nous avons reporté les fréquences trouvées pour $CsCrO_3Br$ avec en regard les valeurs obtenues en diffusion Raman par Stammreich et coll. [(2), (3)] pour $KCrO_3F$ en solution aqueuse et $KCrO_3Cl$ également dissous.

TABLEAU II

$KCrO_3F$ (solution aqueuse) (2)		$KCrO_3Cl$ (en solution) (3)		$CsCrO_3Br$ (solide) (Notre attribution)		
955	ν_4 (E)	954	ν_4 (E)	950	ν_4 (E)	ν Cr–O
911 (P)	ν_1 (Al)	907 (P)	ν_1 (Al)	904 (P)	ν_1 (Al)	ν Cr–O
–	–	438 (P)	ν_2 (Al)	229 (P)	ν_3 (Al)	Cr–Br
370	ν_5 (E)	365	ν_5 (E)	362	ν_5 (E)	δ Cr–O
–	–	295	ν_3 (Al)	379 (P)?	ν_2 (Al)	δ Cr–O
261	ν_6 (E)	209	ν_6 (E)	183	ν_6 (E)	ν Cr–r

Notons d'abord que Stammreich et coll. ne font apparaître que quatre fréquences pour le spectre Raman de $KCrO_3F$ en solution aqueuse mais utilisent ensuite 635 cm^{-1} pour ν_2 (Al) Cr–F et 338 pour ν_3 (Al) δ Cr–O (2). Dans nos résultats, la polarisation de la fréquence située à 379 cm^{-1} (ν_2 Al) n'est pas certaine puisque cette raie est partiellement masquée par une bande de la DMSO; de même, Stammreich (3) n'admet la polarisation que pour deux fréquences dans le spectre Raman de $KCrO_3Cl$ en solution.

Nous remarquons que pour l'ion CrO_3X^-, les fréquences sont observées dans les mêmes domaines lorsqu'elles correspondent aux modes d'élongation des liaisons Cr–O ou de fermeture d'angles O–Cr–O; par contre, il apparaît une évolution logique lorsque les mouvements font intervenir l'halogène : ainsi, quand X passe de F à Br, la fréquence ν Cr–X prend successivement les valeurs 637, 438 et 229 cm^{-1} : en effet, la raie Raman que nous observons à 229 cm^{-1} présente un taux de dépolarisation de 0,1 et nous

l'attribuons à un mode de vibration de valence; Müller et coll. ([5]) admettent pour ce mode la bande d'absorption infrarouge située à 398-390 cm^{-1}, mais il est vrai que leur spectre est limité à 300 cm^{-1}; nous pensons que cette bande observée par Müller et coll. est en fait une fréquence de combinaison; d'ailleurs, nous n'obtenons pas cette bande dans notre spectre infrarouge enregistré avec la solution de CrO_3Br dans le DMSO.

Pour l'autre fréquence due à Cr—X c'est-à-dire ν_{as} Cr—X, les valeurs sont respectivement 261 cm^{-1} pour X = F, 209 pour X = Cl et 183 pour X = Br. Ces résultats confirment la stabilité croissante de la liaison Cr—X lorsque l'on passe de X = Br à X = F et une étude comparée portant sur la stabilité de ces halogénochromates est en cours pour vérifier cette propriété.

(*) Séance du 1er avril 1974.

([1]) V. Lepingle, G. Palavit et S. Noël, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 343.
([2]) H. Stammreich, O. Sala et D. Bassi, *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 595.
([3]) H. Stammreich, O. Sala et K. Kawai, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 226.
([4]) R. Carter et C. Bricker, *Spectrochim. Acta*, 27 A, 1971, p. 825.
([5]) E. Ahlborn, E. Diemann et A. Müller, *Z. Naturfosch B.*, 27, (9), 1972, p. 1108.

V. L., G. P. et S. N. :
Laboratoire de Chimie Minérale I (C 8),
P. D. :
Laboratoire de Spectroscopie Raman (C 5),
U. E. R. de Chimie,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Rôle exercé par l'atmosphère de traitement lors du frittage de mélanges pulvérulents fer-chrome.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Giret**, Mme **Anne-Marie Huntz** et M. **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Alors qu'une atmosphère réductrice d'hydrogène favorise généralement la densification d'agglomérés à base de fer, le frittage sous vide ou sous argon s'avère préférable dans le cas des mélanges pulvérulents (fer + chrome) à faible teneur en chrome — du moins aux températures inférieures à 900°C.

Des agglomérés mis en forme sous une pression de 5 t/cm^2 ont été étudiés par dilatométrie; les poudres de base utilisées présentaient les caractéristiques suivantes :

TABLEAU

	Diamètre moyen (μ)	C %	O_2 %	N_2 %	S %
Fe « ONIA »	5	≦ 0,05	≦ 0,1	≦ 0,01	≦ 0,02
Cr « Koch Light »	20	≦ 0,06	≦ 0,7	≦ 0,14	≦ 0,03

Les traitements ont été effectués, soit sous atmosphère réductrice (hydrogène « U », épuré ou non par circulation dans un piège à azote liquide), soit sous atmosphère protectrice (argon « U » ou vide secondaire : 5.10^{-6} Torr).

La figure 1, relative à des agglomérés de fer pur, montre que la température « seuil de frittage » dépend de l'atmosphère mise en œuvre (300°C sous hydrogène quel que soit le débit et la pureté du gaz, 500°C sous argon ou sous vide). Il en résulte que le retrait acquis, au terme d'un cycle dont la température maximale est égale à 1 400°C, est plus grand quand on opère sous hydrogène et minimal quand on fritte sous vide.

Par contre, pour un mélange contenant 5 % Cr (*fig.* 2), le retrait acquis entre 20 et 910°C (point A_3 du fer) est moindre sous hydrogène que sous les autres atmosphères. Au-dessus de 910°C, la reprise du frittage s'effectue à température d'autant plus basse que l'atmosphère est réductrice. De ce fait, le retrait atteint au terme d'un cycle thermique limité à 1 400°C devient indépendant de la nature de l'atmosphère utilisée.

Pour un mélange contenant 12 % Cr (*fig.* 3), le retrait acquis entre 20 et 910°C demeure, comme dans le cas précédent, moins important sous atmosphère réductrice; cependant, les différences de retrait estimées à partir des ordonnées en des points homologues sur les diverses courbes, sont moindres que dans le cas des agglomérés (Fe + 5 % Cr). Le fait d'employer un hydrogène plus pur conduit à une valeur légèrement supérieure du retrait. Au-dessus du point A_3 du fer, la reprise du frittage a encore lieu à température d'autant plus basse que l'atmosphère est plus réductrice. Au terme d'un cycle thermique limité à 1 400°C, le retrait est donc d'autant plus important que l'atmosphère est plus réductrice et davantage dépourvue de vapeur d'eau; le débit du gaz protecteur exerce à cet égard une faible influence.

Dans le cas des mélanges contenant 40 % Cr (*fig.* 4), on observe les faits suivants :

— Jusqu'au point A_3 du fer, l'atmosphère utilisée influe peu sur la valeur absolue du retrait, ce dernier étant cependant plus faible sous vide secondaire.

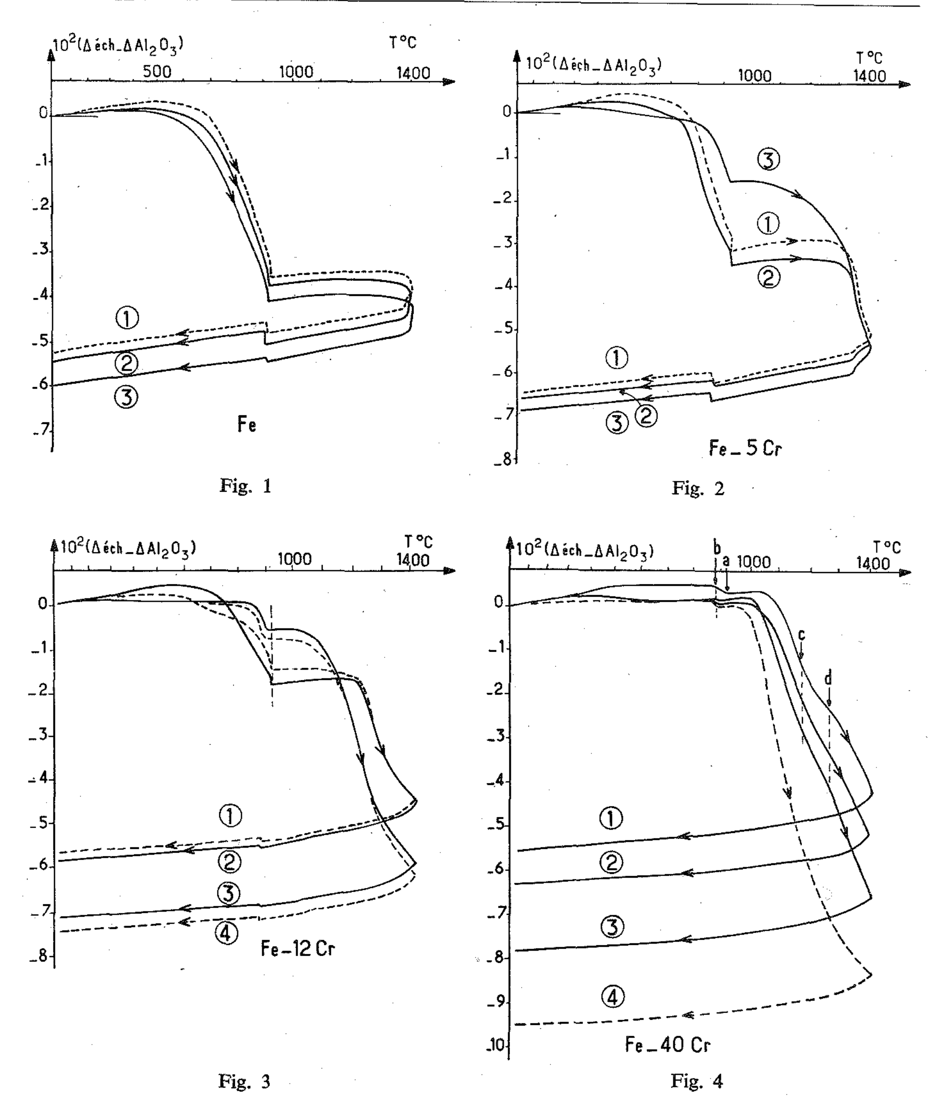


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Figures 1, 2, 3 et 4. — Cycles dilatométriques enregistrés à partir de divers types d'échantillons. Dans chaque figure :

(1) correspond à des essais sous vide secondaire;

(2) correspond à des essais sous argon;

(3) correspond à des essais sous hydrogène « U » non purifié (0,1 l.mn^{-1});

(4) correspond à des essais sous hydrogène « U » purifié (0,5 l.mn^{-1}).

— Au-dessus de 910°C, le seuil de frittage se situe à une température d'autant plus basse que l'atmosphère est plus réductrice.

— A partir de 1 200°C environ, on observe une réduction temporaire de la densification (points C); il en résulte qu'au terme d'un cycle thermique limité à 1 400°C, les

retraits acquis deviennent d'autant plus notables que l'on opère respectivement sous vide secondaire, sous argon et enfin sous hydrogène normal, puis purifié.

Ces différents résultats peuvent être interprétés comme suit :

– D'une manière générale, entre 20 et 910°C, le retrait tend à diminuer lorsqu'on accroît la teneur en chrome ([1]). Ceci est lié au fait que le coefficient de diffusion chimique $\tilde{D}$ est sensiblement inférieur au coefficient d'autodiffusion du fer, l'écart devenant d'autant plus notable que la teneur en chrome s'accroît ([2]); par suite, la croissance des ponts entre granules d'espèce différente est moins rapide que celle des jonctions se développant entre les granules de fer. Par ailleurs, cette régression du retrait est d'autant plus sensible que la diffusion intergranulaire du chrome est importante, ce qui a pour effet de diminuer le nombre des contacts entre granules de fer. D'autre part, l'écart entre les coefficients de diffusion des deux types d'atomes [([3]), ([4]), ([5])] provoque le développement d'un effet Kirkendall dans cet intervalle de température, lequel est le mieux marqué dans le cas des mélanges les plus chargés (40 % Cr).

– Au-delà de 910°C, le frittage est essentiellement contrôlé par la dimension moyenne des grains des échantillons; dans le cas du fer pur le retrait est quasiment nul en raison de la taille importante des grains γ. Au contraire, dans les comprimés mixtes, la diffusion du chrome inhibe la croissance des grains, ce qui permet au frittage de se poursuivre et donc d'abaisser la température à laquelle ce phénomène reprend au-dessus du point A_3 du fer.

– En raison de la valeur élevée de l'enthalpie libre de formation de l'oxyde Cr_2O_3, les granules de chrome sont initialement recouverts d'une couche d'oxyde qui joue le rôle de barrière de diffusion; de même, les granules de fer sont recouverts de l'oxyde correspondant. Sous atmosphère réductrice l'oxyde de fer est réduit dès 150°C; par contre, la réduction de Cr_2O_3 ne débute que vers 900°C ([1]).

Dans le cas du fer pur il est donc normal que sous atmosphère non réductrice, les barrières d'oxyde ralentissent le frittage; ce comportement confirme un travail antérieur ([6]) qui avait conclu à un accroissement très notable des chaleurs d'activation du frittage du fer pur, lorsqu'on opère sous vide au lieu d'hydrogène.

Au contraire, dans le cas des agglomérés (Fe+Cr) relativement peu chargés en chrome, le retrait acquis jusqu'à 910°C est moindre sous hydrogène. Sous atmosphère non réductrice, les granules de chrome continuent de s'oxyder ce qui inhibe la formation de ponts entre granules d'espèce différente : seules des zones de raccordement entre granules de fer sont susceptibles de se développer; leur croissance est contrôlée par le coefficient D^*_{Fe} d'autodiffusion du fer et leur nombre est d'autant plus important que la teneur en fer est élevée. Par contre, sous atmosphère réductrice les couches d'oxyde sont réduites et des ponts entre granules d'espèce différente peuvent s'édifier; le retrait est alors moins rapide du fait qu'il est alors contrôlé par le coefficient $\tilde{D}$ plus faible que D^*_{Fe}.

– Le ralentissement momentané du retrait, observé entre les points *c* et *d* (*fig.* 4) essentiellement dans le cas des agglomérés chargés en chrome traités sous atmosphère neutre, résulte d'un effet Kirkendall qui ne se développe entre granules d'espèce différente qu'après réduction suffisante des oxydes superficiels (cas des traitements sous hydrogène au-delà de 900°C), ou fissuration des films d'oxyde de chrome non réduits (cas des essais effectués sous argon ou sous vide). Le gonflement qui en résulte et provoque des anomalies sur les courbes de retrait, est particulièrement important lors des frittages réalisés sous vide [([7]), ([8])].

Ces expériences concernant les mélanges pulvérulents (Fe+Cr) montrent donc que la présence d'oxyde à la surface des granules de chrome empêche, sous atmosphère neutre, la diffusion de cet élément aux températures inférieures à celle du point A_3 du fer; de ce fait, on évite les effets parasites d'un phénomène Kirkendall se développant à température moyenne et on observe une densification des agglomérés mixtes apparemment meilleure que sous atmosphère réductrice. Cette densification n'intéresse en fait que les granules de fer en contact mutuel et on ne peut espérer qu'il se produise une homogénéisation convenable des éléments en présence. Si l'on se propose d'élaborer des alliages fer-chrome suffisamment purs par métallurgie des poudres, les conditions optimales sont donc d'opérer à température relativement élevée (1 300°C) et sous gaz réducteur purifié; l'oxyde de chrome superficiel n'étant réduit qu'à partir de 900°C, la diffusion chimique se développant à haute température est rapide; le grossissement de grain est inhibé, les conséquences de l'effet Kirkendall minimisées et l'homogénéisation de l'alliage atteinte pour une durée raisonnable de maintien.

(*) Séance du 25 mars 1974.

(1) J. P. Giret, A. M. Huntz, G. Cizeron et P. Lacombe, *Rev. Métal.* (à paraître).
(2) V. T. Heumann et H. Bohner, *Archiv. Eisenhüt*, 31, 1960, p. 749.
(3) A. M. Huntz, *Thèse d'État*, Orsay, 1971.
(4) R. A. Wolf et A. W. Paxton, *Trans. A. I. M. E.*, 230, 1964, p. 1426.
(5) J. Askill, *Diffusion in b. c. c. metals*, 1964, p. 253.
(6) G. Cizeron, *Thèse Doctorat d'Ingénieur*, Paris, 1957.
(7) B. D. Clay et G. W. Greenwood, *Phil. Mag.*, 25, n° 5, 1972, p. 1201.
(8) R. S. Barnes et D. J. Marey, *Acta Metal.*, 6, (1), 1958, p. 1-7.

Laboratoire de Métallurgie,
Bât. 413,
et Laboratoire de Structure
des Matériaux métalliques,
Bât. 465,
Université Paris-Sud,
Centre d'Orsay,
15, *avenue Georges-Clémenceau,*
91405 *Orsay.*

PHYSIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Ductilité des laitons β au dessous du point de transition.* Note (*) de MM. **Pierre Druot, Christian Lexcellent** et **Claude Oytana**, transmise par M. Louis Néel.

Pour le laiton β la présence de quatre pics de ductilité, entre 250°C et la transition ordre-désordre, est mise en évidence. Le plus important de ces pics provient de l'influence du degré d'ordre à longue distance, à la fois sur la contrainte d'écoulement et sur le module de Young.

1. INTRODUCTION. — Les propriétés mécaniques des alliages ordonnés s'interprètent par les déplacements de superdislocations. Ce concept conduit, en général, à une ductilité plus grande pour les phases désordonnées que pour les phases ordonnées.

Cependant, Brown (1) a montré que la contrainte d'écoulement doit passer par un maximum pour une température située autour de 240°C dans le laiton β (paramètre d'ordre à longue distance δ approximativement égal à 0,8). Donc, on peut s'attendre à une croissance de l'allongement à la rupture ε_r à partir de 240°C.

Une étude, destinée à analyser une chute importante de la vitesse de fluage et de l'allongement à la rupture à 485°C des laitons β filés à chaud (2), a mis en évidence une croissance rapide de ε_r, juste au-dessus du point de transition.

Cette augmentation de ε_r avec la température, ne peut être continue à partir de 240°C, compte tenu de la rapidité de la montée entre 460 et 485°C (où ε_r passe de 100 à 250 %).

Ainsi, nous avons voulu vérifier l'existence d'une croissance de ε_r, au-dessus de 240°C, et rechercher la présence d'un éventuel maximum de ε_r entre 240 et 460°C, afin de relier les deux phénomènes.

2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les éprouvettes sont usinées dans un laiton de composition : Cu, 51,89 %; Zn, 48,10 %; absence d'impuretés dosables. Les lingots de diamètre 45 mm sont filés à chaud au diamètre 9 mm; la température de filage est choisie entre 400 et 500°C (de part et d'autre de la température de transition ordre-désordre, etc.).

Les essais sont effectués en traction, à vitesse de déformation rationnelle $c = (d/dt) \operatorname{Log}[1+(\Delta l/l_0)]$ constante (Δl : allongement; l_0 : longueur initiale), sur un appareillage décrit par ailleurs (3).

La différence entre les températures mesurées aux deux extrémités de l'éprouvette est maintenue inférieure à 2°C pendant la durée de l'essai. Ceci assure une bonne reproductibilité des mesures, en particulier de l'allongement à la rupture, lequel est très sensible aux variations de température.

Les courbes représentant la contrainte vraie σ en fonction de la déformation rationnelle $\bar{\varepsilon} = \operatorname{Log}[1+(\Delta l/l_0)]$ montrent un écrouissage peu important, même aux plus faibles températures étudiées. En fait, l'évolution de la contrainte avec la vitesse de déformation, dénote un comportement viscoélastique, sauf aux faibles températures.

La figure 1 donne les résultats obtenus pour une température de filage de 450°C et à différentes vitesses c. Des courbes semblables ont été tracées dans d'autres conditions de filage et donnent des courbes sensiblement différentes de celles de la figure 1. Les condi-

tions de filage sont trop imprécises pour permettre une corrélation avec les phénomènes observés sur ε_r. En fait, en l'état actuel de l'étude, ce sont les faits communs aux différentes séries d'essais qu'il est intéressant de noter :

a. Les courbes présentent quatre maximums notés sur la courbe $c = 0{,}1$ de la figure 1. Dans des cas très exceptionnels (exemple $c = 1$ de la figure 1), le pic II disparaît.

b. L'amplitude relative des pics et leurs positions dépendent des conditions de filage. Il faut alors pouvoir caractériser ces pics. La montée du pic I est toujours accompagnée par une transition fragile-ductile observée sur le faciès de rupture des éprouvettes. Quelles que soient la vitesse de déformation et les conditions de filage, le pic III se trouve à 420°C. Ces deux remarques permettent de repérer les quatre maximums.

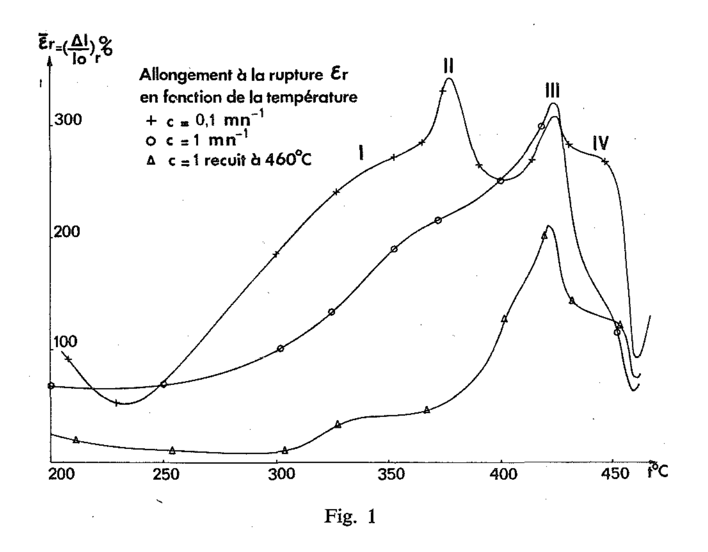


Fig. 1

c. L'allongement à la rupture décroît avec *c* et surtout avec un recuit à 460°C effectué après le filage (460°C étant la température maximale de nos essais). Dans ce cas, on retrouve la présence des quatre pics. Ceci permet de s'assurer que les quatre maximums ne sont pas simplement liés à des variations de structure qui se produisent au cours de la mise en température précédant l'essai sur les éprouvettes non traitées.

3. DISCUSSION. — La principale caractéristique des résultats expérimentaux est l'existence d'un important maximum de ε_r entre 300 et 450°C. Des phénomènes secondaires viennent se greffer sur celui-ci, entraînant la présence des quatre pics.

D'une part, la théorie de Brown ([1]) prévoit une décroissance de la limite élastique σ_1 à partir de 240°C, ce qui est confirmé sur la figure 2. Ce phénomène peut entraîner une augmentation de ε_r si la charge de rupture F_r varie peu avec la température, ce d'autant plus que les courbes $\sigma = f(\bar{\varepsilon})$ ne présentent aucun écrouissage à ces températures. La chute brutale de ε_r après 420°C exige l'intervention d'un autre mécanisme. Celui-ci est très certainement la diminution très rapide du module de Young E qui entraîne une variation similaire de la charge de rupture par propagation de fissures. Cela est confirmé par les mesures de E portées sur la figure 2. Ce résultat s'explique de façon classique,

par l'influence de δ sur les interactions entre proches voisins. *La combinaison de ces deux mécanismes* (variation de l'interaction entre atomes voisins avec δ et influence de la diffusion sur le glissement des superdislocations, théorie de N. Brown) *explique la présence d'un maximum*. La courbe $E/\sigma_1 = f(T)$ montre que le pic III trouve de cette façon son explication.

La présence du pic IV n'est pas expliquée. Cependant, on a pu montrer qu'il existe à 485°C une anomalie dans les vitesses de fluage des laitons $\alpha+\beta$, β et $\beta+\gamma$. Les diagrammes d'équilibre des métaux nobles Cu, Ag, Au, avec des éléments II B-V B, ont un domaine de phase β qui a la forme d'un V, et se termine en général par une décomposition eutectoïde, etc. Par analogie, on peut admettre l'existence de cette décomposition, en présence de contraintes pour expliquer les anomalies de fluage à 485°C.

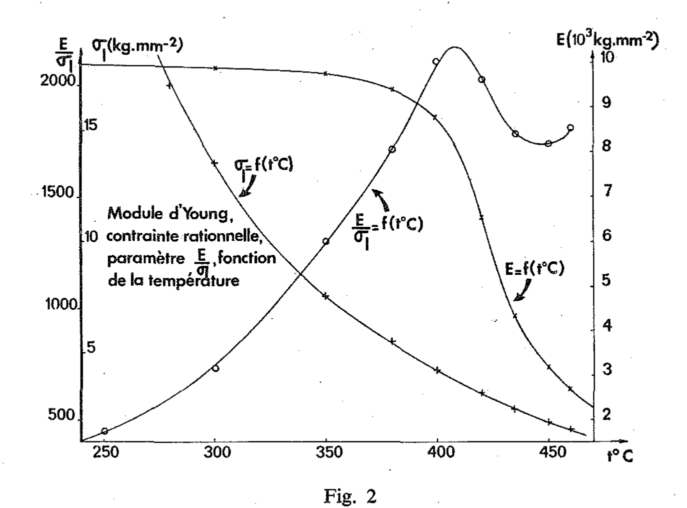


Fig. 2

Pour que l'ensemble soit cohérent, il faut que la phase β′ se comporte comme un composé défini se décomposant en $\alpha+\gamma$ en un point péritectoïde. L'échec des tentatives entreprises pour mettre en évidence la présence de phases intermédiaires entre β et β′ montre que cet écart par rapport au diagramme d'équilibre ne pourrait être qu'un effet des contraintes appliquées. La décomposition ne peut se produire qu'au voisinage de T_c, l'ordre ayant un effet stabilisateur sur la phase cubique centrée. Elle induit un supplément de déformation du type plasticité de transformation. Il n'est pas possible de vérifier cette hypothèse avec les seuls moyens utilisés pour nos essais mais, compte tenu des résultats obtenus en fluage autour de 485°C, la possibilité d'une plasticité de transformation n'est pas à rejeter.

Il n'est pas possible pour l'instant d'expliquer la présence du pic II dont la position et l'amplitude dépendent à la fois des conditions de filage, et de la vitesse de déformation imposée.

Par contre, le pic I est associé à une transition ductile-fragile du point de vue du faciès de rupture. Cette transition est à rapprocher des observations de M. M. Shea et N. S. Stoloff ([4]) qui notent qu'à partir de 200°C la déformation aux joints de grains devient importante dans les laitons β, une recristallisation se produisant au cours des

essais à partir de températures de l'ordre de 300°C. Cette remarque explique la transition ductile-fragile, donc la montée du pic I au cours de laquelle on l'observe. Il est, par contre, surprenant que l'on obtienne le pic I et non une simple augmentation de ε_r avec la température, quand on franchit la transition.

CONCLUSION. — Le phénomène marquant dans les courbes allongement à la rupture-température des laitons β est l'existence d'un maximum important à 420°C, utilisable dans le formage. Ce pic s'explique par l'influence du degré d'ordre à longue distance sur le seuil d'écoulement plastique et le module d'élasticité.

(*) Séance du 25 mars 1974.

(1) N. BROWN, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 693.
(2) C. OYTANA, A. MERMET et P. DRUOT, *Mat. Sci. Engng*, 14, n° 1, 1974, p. 89.
(3) H. LECOANET, C. OUDET et C. OYTANA, *Rev. Phys. appl.*, 6, 1971, p. 117.
(4) M. M. SHEA et N. S. STOLOFF, *Mat. Sci. Engng*, 12, n° 5-6, 1973, p. 245.

Faculté des Sciences de Besançon,
Laboratoire de Mécanique appliquée,
associé au C.N.R.S.,
route de Gray,
25030 *Besançon Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Complexes binucléaires cyanés fer-cobalt à pont cyanogène.* Note (*) de M. **Guy Emschwiller** et Mme **Claude Friedrich**, transmise par M. Georges Champetier.

Des μ-cyano-décacyanoferrate (II ou III)-cobaltate (III) sont obtenus en solution aqueuse par action d'un aquopentacyanoferrate sur de l'hexacyanocobaltate (III) en excès. On aboutit à des équilibres. Les spectres d'absorption ont été déterminés en même temps que les constantes d'équilibre, par utilisation d'une méthode éprouvée au préalable sur l'exemple de la réaction de l'aquopentacyanoferrate (III) sur l'hexacyanoferrate (III).

Des complexes cyanés binucléaires du fer peuvent être obtenus à partir des aquopentacyanoferrates [(1), (2), (3)]. Ils sont de deux types, selon qu'ils résultent de l'association de deux ions pentacyanés — et les atomes de fer sont alors unis par deux ponts cyanogène — ou de la réaction d'un aquopentacyanoferrate sur un hexacyanoferrate — et les atomes de fer sont alors unis par un seul pont cyanogène. Dans tous les cas des équilibres s'établissent en solution aqueuse. La cinétique et l'équilibre de formation et de dissociation du μ-cyanodécacyanodiferrate (III) ont été plus spécialement étudiés (4).

Ces recherches ont été étendues à des complexes binucléaires cyanés dont l'un des métaux est le fer et l'autre le cobalt. Haim et Wilmarth ont déjà obtenu de tels ions binucléaires en faisant réagir du pentacyanocobaltate (II) sur de l'hexacyanoferrate (III) (5), et ils ont attribué au produit de réaction la constitution :

$$(NC)_5-Fe(II)-CN-Co(III)-(CN)_5^{6-}.$$

Il en dérive par oxydation un nouveau complexe dans lequel fer et cobalt ont tous deux l'électrovalence trois. Dans les deux cas, les atomes métalliques seraient unis par un seul pont cyanogène, le carbone étant lié au fer et l'azote au cobalt.

Il a été ici fait appel à l'action d'un aquopentacyanoferrate sur l'hexacyanocobaltate (III). Dans le cas de la réaction de l'aquopentacyanoferrate (III) sur l'hexacyanoferrate (III), la valeur du coefficient d'extinction (absorptivité) du complexe binucléaire avait pu être atteinte, pour le maximum de la bande d'absorption. à partir d'essais photochimiques, et de ce fait aussi la constante d'équilibre (4); cette méthode très particulière n'est pas applicable pour l'étude des complexes binucléaires mixtes.

Nous avons eu recours à une méthode générale connue, relative au cas où un réactif A se convertit en le complexe AB sous l'action d'un réactif B non absorbant dans un domaine spectral où A et AB absorbent tous deux (6). Si B est initialement présent en grand excès, on établit la relation suivante :

$$\frac{E_0}{E-E_0}=\frac{1}{(\varepsilon_{AB}/\varepsilon_A)-1}+\frac{1}{K\left[(\varepsilon_{AB}/\varepsilon_A)-1\right]}\,\frac{1}{c_B}$$

dans laquelle E_0 est l'extinction (absorbance) de la solution initiale pour une radiation de longueur d'onde déterminée, E l'extinction du mélange à l'équilibre, ε_A et ε_{AB} les coefficients d'extinction (absorptivités) de A et de AB, c_B la molarité de B, supposée demeurer pratiquement constante puisque B est présent en grand excès, et K la constante d'équilibre $c_{AB}/c_A \cdot c_B$, c_A et c_{AB} étant respectivement les molarités de A et de AB à l'équilibre.

Si l'on représente graphiquement $E_0/(E-E_0)$ en fonction de $1/c_B$, on doit obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine permet de calculer la valeur de ε_{AB} et la pente celle de la constante d'équilibre. Effectuant les calculs pour diverses longueurs d'onde, on peut ainsi déterminer ε_{AB} dans un domaine spectral plus ou moins vaste et reconnaître dans quelle mesure on retrouve bien pour K une valeur à peu près constante. Cette méthode a été appliquée, en particulier, par Wobschall et Norton à la complexation de l'iode par l'acétone (7). Nous en avons éprouvé la validité en reprenant ainsi l'étude de la réaction de l'aquopentacyanoferrate (III) sur l'hexacyanoferrate (III).

ACTION DE L'AQUOPENTACYANOFERRATE (III) SUR L'HEXACYANOFERRATE (III). — Le réactif A est ici l'aquopentacyanoferrate et B l'hexacyanoferrate. Les expériences ont été effectuées à la température de 30°C dans des milieux tamponnés aux pH 5,9 et 7,7 (tampons aux phosphates) et 9,0 (tampon borate-acide chlorhydrique). Les résultats qui avaient été obtenus antérieurement (4) ont été retrouvés avec une approximation satisfaisante. C'est ainsi que, pour le coefficient d'extinction molaire au maximum de la bande (560 nm), on avait abouti précédemment à une valeur moyenne de 2 700 $cm^{-1}.mol^{-1}$ en milieu non tamponné, alors qu'il a été trouvé cette fois 2 600 au pH 5,9, 2 875 au pH 7,7, 2 605 au pH 9,0. Voici, par ailleurs, des valeurs trouvées pour les constantes d'équilibre :

pH	5,9	7,7	9,0
Résultats actuels	13,6	9,3	5,5
Résultats antérieurs	11,6	9,8	3,4

Il a été possible de plus, cette fois, de déterminer les valeurs des coefficients d'extinction ε_{AB} du complexe binucléaire entre 450 et 700 nm. Voici les résultats trouvés au pH 5,9, ainsi que les valeurs calculées pour la constante d'équilibre :

Longueur d'onde (en nm)	450	475	500	520	540	550	555	560
ε_{AB} (en $cm^{-1}.mol^{-1}$)	715	1430	2004	2279	2494	2568	2595	2600
K (en mol^{-1})	11,3	12,7	13,1	12,9	13,5	13,6	13,7	13,6
Longueur d'onde (en nm)	565	570	580	600	620	640	700	
ε_{AB} (en $cm^{-1}.mol^{-1}$)	2572	2463	2282	1868	1517	1120	495	
K (en mol^{-1})	13,7	14,5	15,1	15,7	15,2	16,3	15,7	

ACTION DES AQUOPENTACYANOFERRATES SUR L'HEXACYANOCOBALTATE (III). — Quand on met une solution aqueuse d'aquopentacyanoferrate en présence d'hexacyanocobaltate (III) en grand excès, on assiste au développement rapide de nouvelles bandes d'absorption dès la température de 0°C. Avec l'aquopentacyanoferrate (II) il apparaît deux bandes vers 340 et 380 nm, avec l'aquopentacyanoferrate (III) une bande beaucoup plus nette, dont le maximum est situé à 425 nm. Dans les deux cas, les réactions sont manifestement incomplètes et l'on aboutit à des équilibres; les valeurs des constantes d'équilibre ont pu être atteintes soit au moyen de la méthode rappelée ci-dessus, soit par l'étude même des équilibres en utilisant les valeurs calculées pour les coefficients d'extinction du complexe binucléaire. Les équilibres sont beaucoup plus rapidement atteints avec l'aquopentacyanoferrate (II) qu'avec l'aquopentacyanoferrate (III).

Dans le cas de l'aquopentacyanoferrate (III), les valeurs des coefficients d'extinction du complexe binucléaire ε_{AB} ont pu être déterminées entre 350 et 450 nm; le réactif A est ici l'aquopentacyanoferrate, le réactif B l'hexacyanocobaltate. Les essais ont été effectués

à 0°C en milieu tamponné au pH 5,9; l'hexacyanocobaltate (III) provenait des laboratoires « BDH Chemical Ltd ». Voici les valeurs calculées pour les coefficients d'extinction et pour la constante d'équilibre :

Longueur d'onde (en nm).......	350	355	360	370	380	390	395	400
ε_{AB} (en $cm^{-1}.mol^{-1}$)..........	1961	1982	2108	1545	1605	1662	1707	1833
K (en mol^{-1}).................							7,3	11,3
Longueur d'onde (en nm).......	410	420	422,5	425	430	440	450	475
ε_{AB} (en $cm^{-1}.mol^{-1}$)..........	2093	2750	2815	2888	2456	1656	1109	176
K (en mol^{-1}).................	21,7	22,4	22,0	24,5	32,0	37,0	16,4	19,2

Les μ-cyano-décacyanoferrate (II) cobaltate (III) et μ-cyanodécacyanoferrate (III) cobaltate (III) ainsi formés s'apparentent aux complexes binucléaires signalés par Haim et Wilmarth (5), mais ils devraient en différer par le fait que, dans les produits obtenus par Haim et Wilmarth, le carbone devait être lié au fer et l'azote au cobalt, alors qu'ici ce devrait être l'inverse. On constate bien certaines analogies entre les spectres obtenus dans les deux cas. D'autre part, Haim et Wilmarth ont considéré leurs réactions de formation de complexes binucléaires comme complètes, alors que tel n'est assurément pas le cas ici.

D'essais effectués en milieu tamponné au pH 5,9, pour des concentrations d'hexacyanocobaltate (III) et d'aquopentacyanoferrate (III) respectivement égales à $5,0.10^{-2}$ et $5,45.10^{-4}$ M, il a été déduit, pour la constante de vitesse de la réaction de formation du complexe binucléaire, des valeurs respectivement égales à 0,04 et 0,15 $mn^{-1}.mol^{-1}$, ce qui correspondrait à une énergie d'activation de l'ordre de 20 400 calories par unité molaire. Par contre, les valeurs de la constante d'équilibre apparaissent à peu près inchangées à ces deux températures, de sorte que la réaction de formation du complexe binucléaire serait sensiblement athermique.

ACTION DES AQUOPENTACYANOFERRATES SUR LE TÉTRACYANONICKÉLATE (II). — Le tétracyanonickélate (II) de potassium dont nous disposions renfermait en fait du cyanure de potassium en excès, qui avait pour effet de faire disparaître partiellement l'aquopentacyanoferrate. Le cyanure en excès a été éliminé par traitement au moyen d'hydroxyde de nickel précipité; la solution de tétracyanonickélate, ainsi débarrassée de cyanure, ne réagit pas sur les aquopentacyanoferrates.

(*) Séance du 17 avril 1974.

(1) G. EMSCHWILLER, *Nature et propriétés des liaisons de coordination*, Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, Colloque n° 191, 1970, p. 307.

(2) G. EMSCHWILLER, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 281.

(3) G. EMSCHWILLER, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 692.

(4) J. DUPLESSIS-LEGROS et G. EMSCHWILLER, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 452.

(5) A. HAIM et W. K. WILMARTH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 509.

(6) J. C. JUNGERS et L. SAJUS, *L'Analyse cinétique de la transformation chimique*, Publication de l'Institut Français du Pétrole, Collection « Science et Technique du Pétrole », 2, n° 9, 1968, p. 886-890.

(7) D. WOBSCHALL et D. A. NORTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3559.

Laboratoire de Chimie physique,
École supérieure
de Physique et de Chimie,
10, rue Vauquelin,
75005 Paris.

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude conformationnelle par résonance magnétique nucléaire du proton d'analogues phosphoniques des têtes polaires de phospholipides.* Note (*) de Mlle **Hélène Richard** et M. **Bernard Clin**, transmise par M. Adolphe Pacault.

L'étude par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton de la conformation d'analogues phosphoniques des têtes polaires de phospholipides a montré que si les conformations des composés phosphoniques sont *trans*, celles des composés analogues phosphoriques sont gauches et que ceci implique que ces deux types de composés aient même encombrement stérique.

INTRODUCTION. — On a, ces dernières années, extrait du milieu vivant des composés phosphoniques appartenant à des phosphonolipides [(1) à (6)]. L'AEPh (acide 2-amino-éthylphosphonique ou ciliatine) remplace chez certains organismes son analogue phosphorique, la phosphoéthanolamine (*fig.* 1), tête polaire de la phosphatidyléthanolamine, phospholipide constituant des membranes biologiques.

La résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton a été utilisée afin de déterminer la conformation autour de la liaison $C_{11}-C_{12}$ de trois composés phosphoniques (*fig.* 1) et de la comparer à celle de leurs analogues phosphoriques.

MATÉRIELS ET MÉTHODES. — La ciliatine a été synthétisée suivant la méthode de Kosolapoff [(7), (8)].

L'acide 2-triméthylaminoéthylphosphonique (phosphonylcholine) et l'acide 3-amino-propylphosphonique (APPh) sont des produits « Calbiochem » (A grade). Ils ont été utilisés sans autre purification.

Les spectres RMN du proton de ces composés dissous dans D_2O ont été effectués à 100 MHz sur un appareil « Varian » HA 100 et certains d'entre eux à 60 MHz à l'aide d'un « Varian » A 60.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — 1. Les figures 1 *a* et 1 *b* représentent les spectres des massifs $C_{(12)}H_2$ et $C_{(11)}H_2$ de la ciliatine : ce sont des heptuplets respectivement centrés sur 3,2 et $2,0.10^{-6}$ et dédoublés par le phosphore : $^3J_{P-H_{(12)}} = 11$ Hz et $^2J_{P-H_{(11)}} = 19$ Hz.

Aux valeurs J_{P-H} près, ce spectre est du même type que celui de la phosphoéthanolamine (9).

2. Les figures 1 *c* et 1 *d* représentent les spectres des massifs $C_{(12)}H_2$ et $C_{(11)}H_2$ de la phosphonylcholine : ce sont des quintuplets centrés sur 3,5 et $2,0.10^{-6}$ et dédoublés par le phosphore avec $^3J_{P-H_{(12)}} = 5$ Hz et $^2J_{P-H_{(11)}} = 19$ Hz. Comme dans le cas précédent, le spectre complexe de ce produit est du même type que celui de son analogue phosphorique : la phosphocholine (10).

3. Les protons $H_{(11)}$ et $H_{(12)}$ de l'APPh résonent vers les champs forts et donnent un massif complexe de largeur $0,56.10^{-6}$. Les protons $H_{(13)}$ constituent un triplet situé à $1,3.10^{-6}$ du massif précédent vers les champs faibles (*fig.* 1 *e*).

4. Les variations de pD de 1 à 13 n'ont pas d'influence sur les structures des spectres.

5. Les variations de température depuis l'ambiante jusqu'à 90°C ne modifient pas les spectres de ces composés à l'exception de celui de la ciliatine (*fig.* 2). Lorsque la température croît de 26 à 70°C, la structure en heptuplet fait place à une structure en triplet et la

constante de couplage $^{3}J_{P-H_{(12)}}$ passe progressivement de 11 à 14 Hz, ce qui correspond à un passage d'une conformation bloquée à une conformation en réorientation rapide avec une énergie d'activation de l'ordre de 6 kcal.

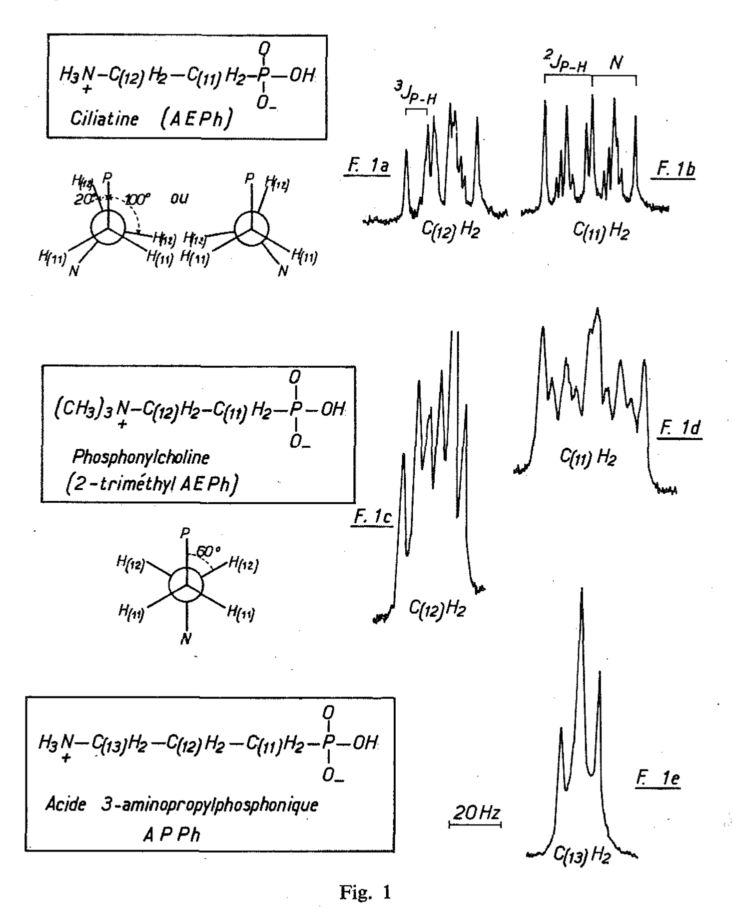


Fig. 1

INTERPRÉTATION. — 1. (*a*) *Ciliatine* : Ce composé a un spectre comparable à celui de la phosphoéthanolamine ([9]). Les paramètres du spectre AA' XX' sont :

$$N = J+J' = 17\,\text{Hz}; \quad L = J-J' = 5\,\text{Hz}; \quad M = J_{AA'}-J_{XX'} = 2\,\text{Hz}; \quad K \gg L.$$

A l'aide d'un procédé analogue à celui qui a été utilisé dans le cas des composés phosphoriques [([9]), ([10])], on compare la valeur, tirée de l'expérience, qu'aurait $\bar{J}$ si la molécule était soit en conformation gauche, soit en conformation trans à la valeur tirée de la relation empirique d'Abraham et Pachler ([11]). On en conclut que la ciliatine est en conformation préférentielle *trans*. Par contre son analogue phosphorique, la phosphoéthanolamine est en conformation gauche ([9]).

(*b*) *Phosphonylcholine :* De la même façon, l'analogie entre le quintuplet de la phosphonylcholine et celui de la phosphocholine permet une analyse du même type. On trouve

que la conformation de la phosphonylcholine est également bloquée en *trans*, alors que la phosphocholine est en conformation gauche ([10]).

2. C. Benezra ([12]) a établi, à l'aide des phosphonates de géométrie rigide, une relation de type Karplus reliant les constantes de couplage $^3J_{P-H}$ des phosphonates aux angles dièdres que font les plans $P-C_{(11)}-C_{(12)}$ et $H_{(12)}-C_{(12)}-C_{(11)}$. Il en résulte immédiatement que la phosphonylcholine est en conformation purement *trans* ($\varphi = 60°$) puisque $^3J_{P-H_{(12)}} = 5$ Hz. Par contre la ciliatine s'écarte probablement de la position *trans* car $^3J_{P-H_{(12)}} = 11$ Hz. Un jeu de valeurs de 100 et 20° pour chacun des deux protons $H_{(12)}$ semble non seulement compatible avec la valeur $^3J_{P-H_{(12)}}$ observée mais aussi avec la valeur de $L = J-J'$ concernant les couplages des protons. Cet écart à la position *trans* explique probablement la faible stabilité thermique du blocage de la conformation de la ciliatine par rapport à celle des autres composés considérés.

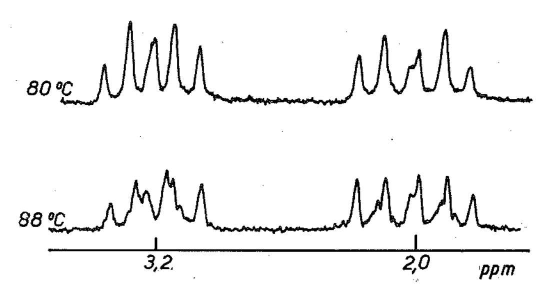


Fig. 2. — Spectre à 60 MHz de la ciliatine à 38 et 80°C.

3. Le triplet des protons $C_{(13)}H_2$ de l'APPh possède un pic central de largeur à mi-hauteur supérieure à celle des deux pics latéraux. Ceci peut être dû soit à la complexité du spectre, soit à une inéquivalence magnétique provenant d'un blocage. D'après la largeur de ce spectre, on ne peut pas préciser s'il s'agit d'une réorientation rapide ou d'un blocage en conformation *trans*, mais on peut exclure la conformation gauche.

CONCLUSIONS. — La similitude des composés phosphoriques et phosphoniques étudiés ne se situe pas au niveau de la conformation autour de la liaison $C_{11}-C_{12}$ puisque les unes sont gauches [([9]), ([10])] et les autres *trans*. Par contre avec de telles conformations la distance P...N est du même ordre de grandeur, ce qui expliquerait que ces composés ayant même encombrement stérique et mêmes fonctions jouent le même rôle dans les phospholipides dont ils constituent les têtes polaires.

La substitution de l'O $\left(-CH_2-O-\overset{|}{\underset{|}{P}}-\right)$ de la phosphoéthanolamine par un CH_2 (APPh) change la conformation autour de la liaison en α du groupement $\overset{+}{NH_3}$. C'est une confirmation expérimentale de l'hypothèse de Sundaralingam ([13]) posant que la stabilité de la conformation gauche des composés phosphoriques est due à une interaction électrostatique entre le groupement $\underset{+}{NH_3}$ ou $(CH_3)_3\underset{+}{N}$ et l'O $\left(-CH_2-O-\overset{|}{\underset{|}{P}}-\right)$.

(*) Séance du 1er avril 1974.

(1) M. Horiguchi et M. Kandatsu, *Nature*, 184, 1959, p. 901.
(2) J. S. Kittredge, E. Roberts et D. G. Simonsen, *Biochemistry*, 1, 1962, p. 624.
(3) G. Rouser, G. Kritchevsky, D. Heller et E. Lieber, *J. Amer. Oil. Chemists's Soc.*, 40, 1963, p. 425.
(4) L. D. Quin, *Science*, 144, 1964, p. 1133.
(5) T. Hori, O. Itasaka, H. Inoue et K. Yamada, *J. Biol. Chem.* (Tokyo), 56, 1964, p. 477.
(6) J. S. Kittredge et R. R. Hugues, *Biochemistry*, 3, 1964, p. 991.
(7) G. M. Kosolapoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2112.
(8) E. Dupart a effectué la synthèse de ce produit.
(9) H. Richard, J. Dufourcq et C. Lussan (à paraître).
(10) A. Andrieux, J. Dufourcq et C. Lussan, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 2358.
(11) R. J. Abraham et K. G. R. Pachler, *Molecular Phys.*, 7, 1963, p. 165.
(12) C. Benezra, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 6890.
(13) M. Sundaralingam, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 195, 1972, p. 324.

Centre de Recherches Paul Pascal,
Domaine Universitaire,
33405 *Talence.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Modifications structurales entraînées par addition d'oxyde de cérium* CeO_2 *dans le réseau cristallin de la variété hexagonale* A *de* La_2O_3. Note (*) de MM. **François Sibieude, Daniel Hernandez** et **Marc Foëx**, présentée par M. Georges Chaudron.

La présente étude concerne les mélanges entre oxydes CeO_2 et La_2O_3 pour des teneurs en CeO_2 comprises entre 0 et 30 mole %. Les différents échantillons ont été successivement soumis à différents traitements thermiques dans l'air : cofusion au four solaire, recuits à 800°C, recuits à 1550°C. Ils ont été analysés par diffraction X (méthode des poudres) et soumis à un contrôle gravimétrique.

1. *Produits trempés à l'air après cofusion.* — Les diffractogrammes obtenus sont caractéristiques d'une solution solide de structure hexagonale type A (La_2O_3) pour des teneurs comprises entre 0 et 20 mole % de CeO_2. L'évolution des paramètres de ces solutions solides est donnée dans le tableau I. Au-delà de 20 mole % les diffractogrammes sont moins bien définis et laissent prévoir l'existence d'une seconde phase.

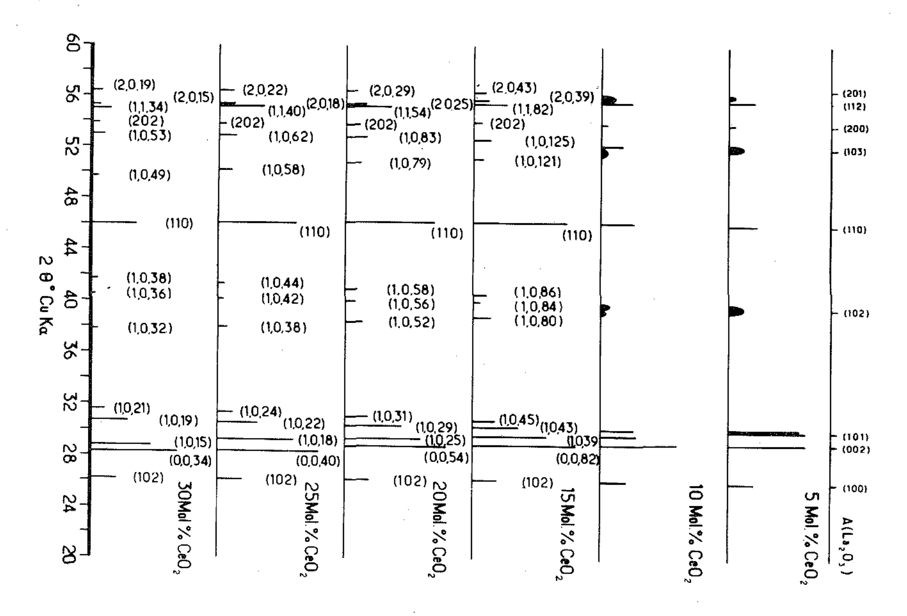


Fig. 1. — Représentation schématique des diffractogrammes de poudres obtenus pour différentes teneurs en CeO_2.

2. *Si on procède à un recuit à* 800°C à l'air de ces échantillons, les diffractogrammes obtenus ne subissent aucune modification. On note une légère reprise de poids due à l'oxydation de l'oxyde de cérium. La couleur des produits noirâtre après trempe (sous-stœchiométrie de CeO_2) est claire après réoxydation à 800°C.

3. *Nous avons ensuite porté les mêmes échantillons à* 1 550°C, en atmosphère oxydante pendant environ 4 h. Aucune reprise de poids n'a été décelée par rapport au recuit à 800°C. Par contre les diagrammes de diffraction sont modifiés (*fig.* 1) par rapport à ceux de la structure A. On voit qu'ils s'en déduisent par dédoublement ou détriplement des raies (*h* 0 *l*) : (1 0 1), (1 0 2), (1 0 3), (2 0 1), ... L'écart entre les doublets ou triplets augmente d'une façon apparemment continue depuis 5 mole % jusqu'à 30 mole % de CeO_2.

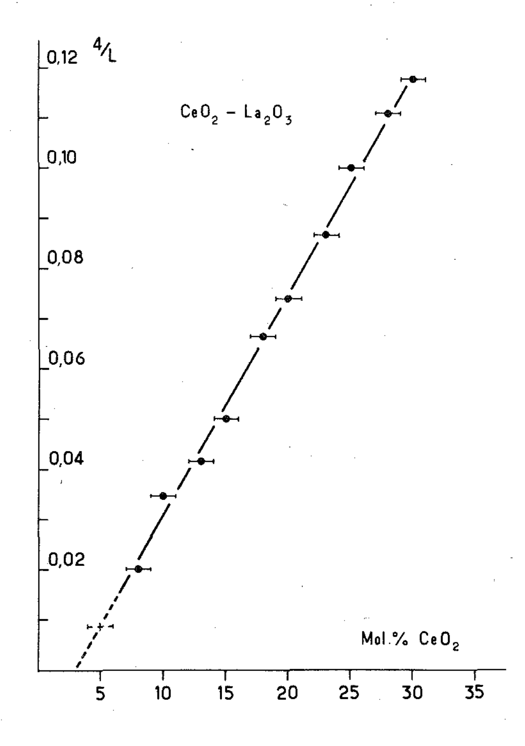


Fig. 2. — Courbe montrant la variation linéaire de l'inverse du facteur de multiplicité L en fonction de la teneur en CeO_2.

On pourrait ainsi penser à un domaine continu de solutions solides dont les paramètres de mailles évolueraient en fonction de la composition. Cette hypothèse semble exclue par l'impossibilité d'indexer l'ensemble des diffractogrammes obtenus suivant une même

TABLEAU I

Produits trempés à l'air après fusion.
Évolution des paramètres de la forme hexagonale A.

% mole CeO_2	*a* (Å)	*c* (Å)	*c/a*
5	$3,93_9$	$6,15_1$	$1,56_1$
10	$3,93_8$	$6,16_3$	$1,56_5$
15	$3,93_9$	$6,17_5$	$1,56_8$
20	$3,92_7$	$6,18_1$	$1,57_4$

maille cristalline. Ils sont, par contre, en accord avec les indices qui figurent sur la figure 1. Un tel système d'indexation conduirait à une série discontinue de mailles cristallines homologues, de symétrie hexagonale. Le tableau II montre comme pour chaque composition on fait correspondre un nombre entier L dont dépend l'indice *l* de l'ensemble des diffractions (*h*, *k*, *l*) exploré. Les mailles cristallines qui s'en déduisent possèdent un paramètre *c* particulièrement important, dont la valeur est sensiblement égal à L/2 fois le paramètre *c* de la maille A (La_2O_3) (tableau III). La figure 2 montre la variation linéaire de la valeur 1/L avec la teneur en CeO_2 des mélanges.

TABLEAU II

Correspondance entre les indices de la structure hexagonale type A (La_2O_3) *et les indices des solutions intermédiaires de* CeO_2 *dans* La_2O_3

Indices de la forme A	Indices dans les phases intermédiaires
(1 0 0).............	(1 0 2)
(0 0 2).............	(0 0 L)
(1 0 1).............	(1, 0, (L/2)−2) (1, 0, (L/2) + 2) (1, 0, (L/2) + 4)
(1 0 2).............	(1, 0, L−2) (1, 0, L + 2) (1, 0, L + 4)
(1 1 0).............	(1 1 0)
(1 0 3).............	(1, 0, (3 L/2)−2) (1, 0, (3 L/2) + 2)
(2 0 0).............	(2 0 2)
(1 1 2).............	(1, 1, 2 L)
(2 0 1).............	(2, 0, (L/2)−2) (2, 0, (L/2) + 2)

TABLEAU III

Produits recuits à 1550°C
Paramètres hexagonaux liés à l'indexation proposée dans le tableau II, pour différentes teneurs en CeO_2.

Teneur en CeO_2	L	*c* (Å)	*a* (Å)	*c/a*
5.................	> 200	–	–	–
8.................	200 ± 2	615 ± 6	3,942 ± 0,005	156
10.................	116 ± 1	363 ± 3	3,937 + 0,005	92
13.................	96 ± 1	295 ± 3	3,938 + 0,005	75
18.................	58	179 ± 2	3,936 ± 0,005	45,5
20.................	54	167 ± 2	3,937 ± 0,005	42,5
25.................	40	124 ± 2	3,933 ± 0,005	31,5
28.................	36	112 ± 1	3,940 ± 0,005	28
30.................	34	106 ± 1	3,935 ± 0,005	27

Ces résultats sont présentés à titre d'hypothèse. Des essais actuellement en cours ont pour objet de vérifier si ces phases homologues ne peuvent être décrites dans un autre système cristallin faisant intervenir notamment des mailles plus petites. Ils permettent toutefois d'établir une certaine analogie entre ces phases et l'existence des phases ψ observées par l'un de nous dans le système ThO_2-La_2O_3 ([1]).

Il convient de noter enfin que les travaux antérieurs [(2), (3)] effectués dans ce domaine ne font pas mention d'un tel phénomène, ce qui pourrait être relié, du moins pour une part, à l'originalité de notre méthode de préparation des échantillons par cofusion des mélanges d'oxydes.

(*) Séance du 11 mars 1974.

(1) F. Sibieude, *J. Sol. State Chem.*, 7, 1973, p. 7.
(2) G. Brauer et H. Gradinger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1954, p. 276.
(3) T. C. Park et D. J. M. Bevan, *Rev. Chim. min.*, 10, 1973, p. 15.

Laboratoire des Ultra-Réfractaires
du C. N. R. S.,
B. P. n° 5,
Odeillo,
66120 *Font-Romeu.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'évolution des distances « métal-soufre » et « métal-oxygène » de quelques cations en coordination* 6. Note (*) de M. **Paul Poix**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'étude comparative des distances « métal-oxygène » et « métal-soufre » en coordination 6 ne permet pas de vérifier la règle d'additivité des rayons ioniques. Pour les cations isoélectroniques avec un gaz rare, une variation régulière de la différence « métal-soufre »-« métal-oxygène » est mise en évidence.

Nos récents travaux sur les invariants [(1), (2), (3)], nous ont permis d'établir avec une précision acceptable les distances « métal-soufre » et « métal-oxygène » de nombreux cations en coordination 6, nous les désignerons respectivement par β_S et β_O.

Si nous admettons que la distance « anion-cation » est égale à une somme de rayons ioniques, on peut écrire :

$$\beta = R_{Me+n} + R_{X-m}$$

(Me : cation et X : anion; *m* et *n* : charges portées par les ions)

et on en déduit immédiatement que

$$\beta_S - \beta_O = R_{S^{2-}} - R_{O^{2-}} = \Delta.$$

La règle d'additivité des rayons ioniques ne peut s'appliquer que dans la mesure où Δ reste sensiblement constant quel que soit le cation Me considéré, nous proposons dans le tableau I quelques valeurs de Δ.

TABLEAU I

Valeurs de Δ pour quelques cations en coordination 6

Cations........	Li^+	Ca^{+2}	Co^{+2}	Mn^{+2}	Na^+
$\Delta \pm 0{,}01$ Å...........	0,598 Å	0,443 Å	0,381 Å	0,410 Å	0,523 Å

Les écarts observés sur les valeurs de Δ peuvent être considérables, dans certains cas ils peuvent atteindre et même dépasser 0,2 Å. De tels écarts sont évidemment incompatibles avec une notion simple d'additivité des rayons ioniques.

Toutefois quelques règles existent dans les familles de cations isoélectroniques avec un gaz rare, nous avons rassemblé dans le tableau II les valeurs de Δ obtenues dans ce cas particulier.

TABLEAU II

Valeurs de Δ pour les cations isoélectroniques avec un gaz rare.
Δ est défini à $\pm$ 0,01 Å.

Hélium.......... ↑	Li^+ : 0,598 Å			
Néon............	Na^+ : 0,523 Å	Mg^{+2} : 0,495 Å	Al^{+3} : 0,494 Å	Si^{+4} : 0,486 Å
Argon...........	K^+ : 0,493 Å	Ca^{+2} : 0,443 Å	Sc^{+3} : 0,413 Å	Ti^{+4} : 0,376 Å
Krypton.........	Rb^+ : 0,500 Å	Sr^{+2} : 0,430 Å	Y^{+3} : 0,365 Å	Zr^{+4} : 0,303 Å
Xénon...........	Cs^+ : 0,492 Å	Ba^{+2} : 0,424 Å	La^{+3} : 0,374 Å	Ce^{+4} : 0,305 Å
	←			

Ce tableau met en évidence les phénomènes suivants :

1° Δ diminue avec le numéro atomique pour une même charge;

2° dans une même famille, Δ diminue à mesure que la charge portée par le cation augmente;

3° dans une même colonne, Δ tend rapidement vers une limite ($\simeq$ 0,49 pour Me^{+}; 0,42 pour Me^{+2}; 0,36 pour Me^{+3} et 0,30 pour Me^{+4}).

Ce tableau traduit donc en fait que la liaison « métal-soufre » évolue beaucoup plus rapidement vers la covalence que la liaison « métal-oxygène ».

Les résultats que nous avons proposés permettent de dire que, si les tables de rayons ioniques sont d'un usage commode et quelles permettent une analyse qualitative des résultats expérimentaux, elles n'auront cependant jamais un caractère quantitatif. C'est pour cette raison qu'il est préférable de conserver la notion de distance anion-cation, représentative d'un état énergétique de la liaison chimique.

(*) Séance du 18 mars 1974.

(1) P. Poix, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1139.

(2) P. Poix, *Liaisons Interatomiques et Propriétés physiques des composés minéraux*, I, S. E. D. E. S., 1966-1967, p. 82-124.

E. E. n° 83 du C. N. R. S.,
Laboratoire de Chimie minérale d'Orsay,
Bât. 420,
Université de Paris XI,
91405 *Orsay.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Propriétés thermodynamiques et domaine d'existence de l'oxysulfure d'uranium.* Note (*) de MM. **Danys Dewally** et **Pierre Perrot**, transmise par M. Georges Champetier.

L'enthalpie libre de formation de UOS, établie à partir des équilibres de réduction par le carbone et des mesures de forces électromotrices est donnée par

$$\Delta G_f \text{(UOS)} = -206\,100 + 21{,}6\,T \text{ (cal.)}.$$

L'entropie standard de UOS à 298 K est $S^\circ = 22{,}5$ u. e.

La préparation des sulfures mixtes à base d'uranium se heurte à de nombreuses difficultés en raison de la très grande facilité avec laquelle se forme l'oxysulfure d'uranium UOS. Si les préparations de ce composé sont bien connues [(1), (2), (3)], ses propriétés thermodynamiques n'ont, par contre, jamais été déterminées. Leur connais-

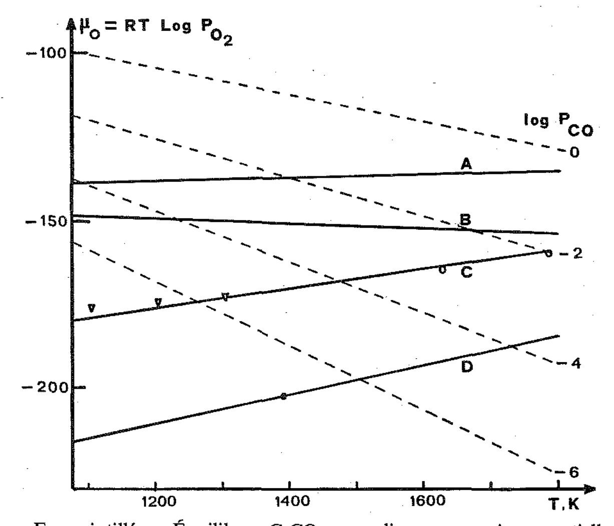


Fig. 1. — En pointillés : Équilibres C-CO pour diverses pressions partielles de CO. (A) : Équilibre UOS-US_2 sous 1 atm.S_2; (B) : Équilibre UOS-US_2 sous 10^{-2} atm.S_2; (C) : Équilibre UOS-US; (D) : Équilibre UO_2-U.

sance présente cependant un grand intérêt, car elle permet d'établir les limites de son domaine d'existence et par conséquent, les conditions à respecter pour le réduire ou éviter sa formation.

Une possibilité d'atteindre les propriétés thermodynamiques de UOS consiste à faire appel à l'équilibre de réduction par le carbone

(1) $$\text{UOS} + \text{C} \rightleftarrows \text{US} + \text{CO}.$$

La pression d'oxyde de carbone à l'équilibre au-dessus du mélange UOS-C atteint 10^{-2} atm. à 1 500°C et 10^{-3} atm. à 1 350°C. Aux températures inférieures, les pressions sont trop faibles pour être directement mesurables. Il n'est d'ailleurs plus possible de préparer US en réduisant UOS par le carbone, même sous vide poussé [(3), (4)].

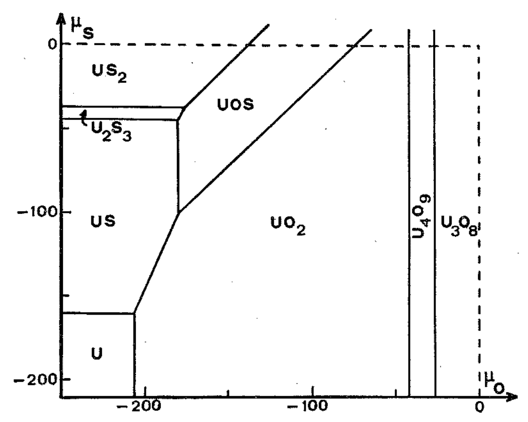


Fig. 2. — Domaine d'existence, à 1 000°C de différentes phases du système U-O-S dans le diagramme potentiel oxygène-potentiel soufre.

Les résultats précédents, joints à l'enthalpie libre de formation de CO et de US, évaluée par Rand et Kubaschewski ([5]) :

(2) $$U+1/2\,S_2 \rightleftarrows US, \quad \Delta G_2 = -109\,000+23\,T\,(\text{cal.}),$$

conduisent à l'enthalpie libre de formation de UOS à partir de ses éléments, le soufre étant pris, dans son état de référence, sous forme vapeur, et l'uranium sous forme solide :

(3) $$U+1/2\,O_2+1/2\,S_2 \rightleftarrows UOS, \quad \Delta G_3 = -221\,600+41{,}2\,T\,(\text{cal.}).$$

En prenant comme état de référence, le soufre orthorhombique

(4) $$U+1/2\,O_2+S \rightleftarrows UOS, \quad \Delta G_4 = -206\,100+21{,}6\,T\,(\text{cal.}).$$

D'où l'entropie standard de l'oxysulfure d'uranium solide :

$$S^0_{298}\,(UOS) = 22{,}5\,\text{u. e.}$$

Cette valeur représente une moyenne entre l'entropie de UO_2 (18,6 u. e.) et celle de US_2 (26,4 u. e.).

L'enthalpie libre de la réaction de formation de UOS à partir de UO_2 et de US_2 est donc

(5) $$1/2\,UO_2+1/2\,US_2 \rightleftarrows UOS, \quad \Delta G_5 = -32\,100\,\text{cal.}$$

Les mesures de pression d'oxygène à l'équilibre au-dessus du mélange triphasé US-UO_2-UOS effectuées par Yuill et Cater ([6]) à 1 100, 1 200 et 1 300 K, au moyen de la pile

$$Ta, \quad Ta_2O_5/ThO_2-Y_2O_3/US, \quad UO_2, \quad UOS$$

fournissent une méthode différente pour atteindre l'enthalpie libre de la réaction (4). Les résultats obtenus ne confirment les mesures de pressions de CO à l'équilibre qu'à la température de 1 300 K ($\Delta G_4 = -178$ kcal). Aux températures inférieures, il existe

un léger écart attribuable à l'augmentation de la résistivité de l'électrolyte solide et à la faiblesse des pressions d'oxygène mises en jeu qui se situent à la limite du domaine d'utilisation de la thorine.

Le diagramme d'Ellingham (*fig.* 1) permet de comparer la réductibilité de UOS et UO_2 et d'évaluer, en fonction de la température la pression de CO au-dessus de laquelle la réduction par le carbone n'est plus possible. Les équilibres de réduction de UOS en US_2 sous pression partielle de soufre ont également été calculés et représentés sur ce diagramme.

L'oxysulfure d'uranium peut donc être désoxygéné avec formation de US_2 ou de US. La première réaction nécessite des conditions moins réductrices, mais oblige bien évidemment à travailler sous une atmosphère de soufre qui doit croître avec la pression d'oxygène imposée.

Ces résultats sont résumés sur la figure 2 qui situe les domaines d'existence des différentes phases du système U-S-O dans un diagramme représentant, à la température de 1 000°C, le potentiel soufre ($\mu_S = RT \operatorname{Log} P_{S_2}$) en fonction du potentiel oxygène ($\mu_O = RT \operatorname{Log} P_{O_2}$). On remarque le domaine d'existence très restreint du sulfure U_2S_3. Les sulfates $U(SO_4)_2$ et UO_2SO_4 ne seraient stables, à cette température, que sous de fortes pressions d'oxygène et de soufre.

En conclusion, l'étude thermodynamique précédente confirme les observations expérimentales faites sur l'oxysulfure d'uranium, stable dans un très grand intervalle de pressions de soufre. UOS s'oxyde facilement en UO_2, mais se réduit très difficilement. La pression de soufre imposée détermine alors la nature du sulfure obtenu : US, U_2S_3 ou US_2. Toutefois, UOS ne se réduit pas directement en uranium métal.

(*) Séance du 17 avril 1974.

(1) M. PICON et J. FLAHAUT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 772.
(2) J. M. LEROY et G. TRIDOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1178.
(3) D. DEWALLY, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Lille, 1970.
(4) M. PICON et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1160.
(5) M. H. RAND et O. KUBASCHEWSKI, *Thermochemical Properties of Uranium Compounds*, Oliver and Boyd Ed., Londres, 1963.
(6) W. A. YUILL et E. D. CATER, *J. Phys. Chem.*, 71, 5, 1967, p. 1436.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses de dérivés de l'imidazo (2.1-b) thiazole. Action de l'acétylacétate d'éthyle α et ω halogéné sur la thiourée et l'éthylènethiourée.* Note (*) de MM. **Jean-François Robert** et **Jacques J. Panouse**, transmise par M. Georges Champetier.

Selon l'emplacement de l'halogène (α ou ω) et sa nature (Cl ou Br), la réaction de condensation entre la thiourée et l'éthylènethiourée d'une part et un dérivé halogéné de l'acétylacétate d'éthyle d'autre part évolue différemment. On discute la structure des composés formés dont certains sont des dérivés de l'imidazo (2.1-*b*) thiazole à chaîne estérique désirée.

Le tétramisole ou phényl-6 tétrahydro-2.3.5.6 imidazo (2.1-*b*) thiazole est un des meilleurs anthelminthiques actuels [(1), (2), (3)] auquel on a récemment reconnu des propriétés antidépressives (4) et antimétastasiques (5). Il nous a paru intéressant de synthétiser de nouveaux composés de structure imidazothiazolique diversement substitués, particulièrement par une chaîne latérale estérique susceptible de se prêter à des substitutions ultérieures. L'une des voies d'accès que nous avons étudiées consiste à condenser les esters halogénés de l'acide acétylacétique avec l'éthylènethiourée et également avec la thiourée pour une synthèse ultérieure de composés substitués dans le noyau imidazole.

SYNTHÈSES DE L'α ET DE L'ω-BROMOACÉTYLACÉTATE D'ÉTHYLE. — La synthèse de l'α-bromoacétylacétate d'éthyle (**2**) relève d'une substitution électrophile par le brome au niveau du méthylène activé par la présence des deux groupements carbonyle de l'acétylacétate d'éthyle (**1**). Or, l'action du brome, selon un procédé décrit par Gault et Klees (6), conduit souvent à l'ester ω halogéné (**4**). La présence d'acide bromhydrique au sein du milieu réactionnel favorise cette migration et un mécanisme faisant appel à une transposition de type allylique peut être supputé. Ceci nous a conduits à utiliser l'action du brome sur (**1**) afin d'obtenir (**4**) et celle du N-bromosuccinimide sur (**1**) en milieu éthéré, selon un procédé voisin de celui utilisé par Wohl et Jaschinowski (7), afin d'obtenir (**2**).

En revanche, l'α-chloroacétylacétate d'éthyle (**3**) est plus stable que son homologue bromé (**2**) en milieu acide (HCl) puisque nous n'avons pas constaté de transposition.

CONDENSATIONS AVEC LA THIOURÉE. — 1° *Action des esters α-halogénés* (**2**) et (**3**). — En milieu acétonique à froid, (**2**) et (**3**) se condensent par l'atome d'halogène avec l'atome de soufre de la thiourée (**5**) pour donner le bromhydrate et le chlorhydrate de S-thiouréyl-2 acétylacétate d'éthyle (**7**, HX) qui, par chauffage dans l'éthanol, conduisent aux sels correspondants de l'amino-2 éthoxycarbonyl-5 méthyl-4 thiazole (**8**, HX). On libère (**8**) par action de l'ammoniaque en solution aqueuse ou de l'ammoniac en solution acétonique.

Il est d'ailleurs possible d'obtenir directement (**8**, HX) par chauffage à reflux dans l'éthanol de (**5**) avec (**2**) ou (**3**) (7).

2° *Action de l'ω-bromoacétylacétate d'éthyle* (**4**). — L'action de (**4**) sur (**5**) à froid dans l'acétone conduit directement au bromhydrate d'(amino-2 thiazolyl-4) acétate d'éthyle (**10**, HBr) que l'on peut obtenir à l'état de base (**10**) par action de l'ammoniaque.

La plus grande facilité de cyclisation lorsque l'on part du dérivé ω-halogéné (**4**) doit être due au fait qu'à l'intermédiaire (**9** *a*) correspond une forme tautomère (**9** *b*) dans laquelle le groupe ester ne peut intervenir par effet mésomère attracteur pour déstabiliser la charge positive sur le carbone en β du soufre.

Dans l'éthanol à chaud, l'action de (**4**) sur (**5**) conduit au bromhydrate d'amino-2 méthyl-4 thiazole (**11**, HBr). Cette réaction quelque peu inattendue résulte de l'hydrolyse de la fonction ester suivie de décarboxylation, sans doute sous l'action de l'acide bromhydrique libéré au cours de la condensation de (**4**) sur le reste thiol. Il est d'ailleurs possible d'obtenir (**11**) en condensant à chaud dans l'éthanol l'acétone α chlorée (**12**) ou α bromée (**13**) avec (**5**) et de soumettre les sels correspondants à l'action de l'ammoniaque pour libérer la base (**11**).

CONDENSATIONS AVEC L'ÉTHYLÈNETHIOURÉE. — 1° *Action de l'α-chloroacétylacétate d'éthyle* (**3**). — Par action de (**3**) sur l'éthylènethiourée (**6**) en milieu acétonique, à froid selon Blackshire et Sharpe ([8]), ou à chaud dans l'éthanol, on obtient le chlorhydrate d'éthoxycarbonyl-2 méthyl-3 dihydro-5,6 imidazo (2.1-*b*) thiazole (**14**, HCl). Par action de l'ammoniaque (**14**) est libéré.

2° *Action de l'α-bromoacétylacétate d'éthyle* (**2**). — Les conditions opératoires restant les mêmes, on obtient (**15**, HBr), différent de (**14**, HCl), comme le confirme l'analyse spectrale RMN.

3° *Action de l'ω-bromoacétylacétate d'éthyle* (**4**). — Toujours dans les mêmes conditions, on isole le bromhydrate de (dihydro-5.6 imidazo (2.1-*b*) thiazolyl-3) acétate d'éthyle (**17**, HBr). Or, l'action de l'ammoniaque conduit à la même base (**16**) que celle obtenue à partir de (**15**, HBr). Une transposition sans doute de type allylique a été envisagée. L'étude de (**15**, HBr), (**16**) et (**17**, HBr) fait actuellement l'objet d'une analyse par spectrographie RMN à l'aide du ^{13}C.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — ω-bromoacétylacétate d'éthyle (**4**) : Addition de 0,1 mole de brome sur 0,1 mole de (**1**). $É_{15}$ 115-120° ([10]). RMN : $1,2.10^{-6}$ (*t*-CH_3 Et), J = 7 Hz; $3,85.10^{-6}$ (*s*-CH_2); $4,20.10^{-6}$ (*q*-CH_2 Et), J = 7 Hz; $4,50.10^{-6}$ (*s*-CH_2).

α-bromoacétylacétate d'éthyle (**2**) : Chauffage de 2 h de 0,1 mole de (**1**) et de 0,1 mole de N-bromosuccinimide dans l'éther, filtration et concentration sous vide. $É_{15}$ 104-110° ([6]).

S-*thiouréyl*-2 *acétylacétate d'éthyle* (**7**, HX) : Agitation de 12 h dans l'acétone à froid de 0,1 mole de (**5**) et de 0,1 mole de (**2**) ou (**3**). F 204 et 198°. Rdt 70 %. Analyse : $C_7H_{12}N_2O_3S$, HX. Infrarouge : 3 400, 1 740, 1 620, 1 580, 1 180, 1 150 cm^{-1}.

Amino-2 *éthoxycarbonyl*-5 *méthyl*-4 *thiazole* (**8**) : Chauffage de (**7**, HX) dans l'éthanol et action de l'ammoniaque. F 178-180°. Rdt 70 %. Analyse : $C_7H_{10}N_2O_2S$. Infrarouge : 3 400, 1 680, 1 530, 1 110 cm^{-1}. RMN : $1,30.10^{-6}$ (*t*-CH_3 Et), J = 7 Hz; $2,45.10^{-6}$ (*s*-CH_3); $4,20.10^{-6}$ (*q*-CH_2 Et), J = 7 Hz; $7,70.10^{-6}$ (*s*-NH_2).

(*Amino*-2 *thiazolyl*-4) *acétate d'éthyle* (**10**) : Agitation de 12 h dans l'acétone à froid de 0,1 mole de (**5**) et 0,1 mole de (**4**) et action de l'ammoniaque. F 80°. Rdt 70 %. Analyse : $C_7H_{10}N_2O_2S$. Infrarouge : 3 400, 1 720, 1 510, 1 250 cm^{-1}. RMN : $1,20.10^{-6}$ (*t*-CH_3 Et), J = 7 Hz; $3,55.10^{-6}$ (*s*-CH_2); $4,15.10^{-6}$ (*q*-CH_2 Et), J = 7 Hz; $6,40.10^{-6}$ (*s*-1 H thiazolique); $7,05.10^{-6}$ (*s*-NH_2).

Éthoxycarbonyl-2 *méthyl*-3 *dihydro*-5.6 *imidazo* (2.1-*b*) *thiazole* (**14**) : Chauffage de (**6**) et (**3**) dans l'éthanol suivi de l'action d'ammoniaque. F 72°. Rdt 75 %. Analyse : $C_9H_{12}N_2O_2S$. Infrarouge : 1 720, 1 640, 1 150 cm^{-1}. RMN : $1,30.10^{-6}$ (*t*-CH_3 Et), J = 7 Hz; $2,40.10^{-6}$ (*s*-CH_3); $4,00.10^{-6}$ [*m*-(4 H imidazolique)]; $4,20.10^{-6}$ (*q*-CH_2 Et), J = 7 Hz.

(*Dihydro*-5.6 *imidazo* (2.1-*b*) *thiazolyl*)-3 *acétate d'éthyle* (**17**, HBr) : A partir de (**4**) et (**6**), même mode opératoire que pour (**2**) et (**5**). F 210-213°. Rdt 85 %. Analyse : $C_9H_{13}N_2O_2SBr$. Infrarouge : 3 200, 1 720, 1 570, 1 180 cm^{-1}. RMN : $1,20.10^{-6}$ (*t*-CH_3 Et), J = 7 Hz; $3,95.10^{-6}$ (*s*-CH_2); $4,20.10^{-6}$ (*q*-CH_2 Et), J = 7 Hz; $4,40.10^{-6}$ [*s*-(4 H imidazolique)]; $6,95.10^{-6}$ (*s*-1 H thiazolique).

(**15**, HBr) : Mode opératoire identique à partir de (**6**) et (**2**). F 199°. Rdt 75 %. Analyse : $C_9H_{13}N_2O_2SBr$. Infrarouge : 3 000, 1 710, 1 620, 1 160 cm^{-1}. RMN : $1,20.10^{-6}$ (*t*-CH_3 Et), J = 7 Hz; $4,20.10^{-6}$ [*m*-(CH_2 Et et 4 H imidazolique)]; $5,10.10^{-6}$ [*d*-(2 H)], J = 2 Hz; $5,50.10^{-6}$ [*t*-(1 H)], J = 2 Hz.

(**16**) : Action de l'ammoniaque sur (**15**, HBr) ou (**17**, HBr). F 128-130°. Rdt 75 %. Analyse : $C_9H_{12}N_2O_2S$, 0,5 H_2O. Infrarouge : 3 400, 1 720, 1 620, 1 160 cm^{-1}. RMN : $1,25.10^{-6}$ (*t*-CH_3 Et), J = 7 Hz; $2,30.10^{-6}$ [*s*-(OH_2 échangeable avec D_2O)]; $3,50.10^{-6}$ [*m*-(2 H)]; $4,10.10^{-6}$ (*q*-CH_2 Et), J = 7 Hz; $4,30.10^{-6}$ [*m*-(2 H)]; $4,90.10^{-6}$ [*s*-(3 H)].

CONCLUSION. — La condensation de dérivés α et ω-halogénés de l'acétylacétate d'éthyle sur la thiourée conduit aux thiazoles attendus. Par contre ces mêmes esters opposés à l'éthylènethiourée donnent naissance à des dérivés imidazothiazoliques qui subissent des transpositions. La structure des produits formés fait l'objet d'une étude par spectrographie RMN à l'aide du carbone 13.

(*) Séance du 1er avril 1974.

(1) JANSSEN PHARMACEUTICA, Brevet hollandais, 6505866, 7 mai 1965.

(2) A. H. M. RAEYMAEKERS, L. F. C. ROEVENS et P. A. J. JANSSEN, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1467-1470.

(3) F. DEWILDE et G. G. FROT, Brevet allemand, 2020142, 29 octobre 1970, vu dans *Chem. Abstr.*, 74, 1971, 22844 *h*.

(4) P. ADRIAAN et J. JANSSEN, Brevet belge, 787514, 12 février 1973, vu dans *Chem. Abstr.*, 79, 1973, 5791 *m*.

(5) A. M. CREIGHTON, *Rep. Progr. Appl. Chem.*, 57, 1972, p. 623-624, vu dans *Chem. Abstr.*, 79, 1973, 142729 *y*.

(6) H. GAULT et L. KLEES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 39, 1926, p. 889.

(7) A. WOHL et K. JASCHINOWSKI, *Chem. Ber.*, 54, 1921, p. 476-484.

(8) R. B. BLACKSHIRE et C. J. SHARPE, *J. Chem. Soc.*, 21, 1971, p. 3602-3605.

(9) A. K. MACBETH, *J. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 1126.

(10) M. T. BOGERT et M. CHERTCOFT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 2866.

Laboratoire de Chimie Pharmaceutique,
U. E. R. des Sciences Médicales et Pharmaceutiques,
25030 *Besançon-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Catalyse de l'hydrolyse de l'acétate de p-nitrophényle par les mercaptoalcoyl-2 benzimidazoles : Résultats expérimentaux.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Schoenleber** et M. **Pierre Lochon**, transmise par M. Georges Champetier.

On étudie les propriétés catalytiques des mercaptoalcoyl-2 benzimidazoles sur l'hydrolyse de l'acétate de *p*-nitrophényle. Pour la plupart des composés, l'activité est comparable à celle des thiols simples. Un seul d'entre eux, le mercaptométhyl-2 benzimidazole présente un accroissement du pouvoir catalytique aux environs de la neutralité.

Différents auteurs ont montré que les imidazoles, les benzimidazoles et les ions thiolate étaient des catalyseurs de type nucléophile dans les réactions d'hydrolyse de certains esters comme l'acétate de *p*-nitrophényle [(1) à (4)]. Les composés imidazoliques ayant un pK_a inférieur à 7 ont un pouvoir catalytique maximal au voisinage de la neutralité alors que les anions sulfures bien qu'intrinsèquement plus nucléophiles (10 fois au minimum) n'ont dans ce domaine qu'une activité réduite à cause du taux de dissociation plus faible ($pK_a > 8$) des thiols. Cependant dans le domaine de pH compris entre 7 et 8 l'efficacité des thiols et des imidazoles est comparable et est nettement supérieure à celle des benzimidazoles (3 à 4 fois au minimum) catalyseurs relativement médiocres.

Des recherches récentes (5) font apparaître une amplification de l'effet catalytique lorsqu'on associe une fonction thiol et un noyau imidazole par l'intermédiaire d'une chaîne hydrocarbonée située en position 4. Cette observation ouvrant des perspectives intéressantes pour l'interprétation du mécanisme d'action de certains enzymes hydrolytiques, nous rapportons les résultats obtenus avec des composés apparentés, mais qui s'en distinguent par deux particularités importantes :

— Utilisation d'un motif benzimidazole dont la faible nucléophilie n'entre pas en compétition avec celle de l'ion sulfure, mais qui demeure une base organique relativement forte.

— Fixation de la chaîne alcoylthiol en position 2 sur l'hétérocycle, facilitant ainsi les échanges protoniques entre le groupe thiol et les atomes d'azote. Cette situation permet, en outre, de modifier sensiblement le pK_a de la fonction thiol en mettant à profit le fort effet inductif exercé par le cycle imidazole par l'intermédiaire de ce carbone. On aboutit ainsi aux mercaptoalcoyl-2 benzimidazoles I décrits dans une précédente Note (6) possédant la structure suivante :

H N C–R–SH N

Symbole : BIM–R–SH;
R : liaison simple, $-(CH_2)_n-$, $-CH(CH_3)-$;
$n = 1, 2, 3$.

Les propriétés catalytiques sont étudiées sur la réaction d'hydrolyse de l'acétate de *p*-nitrophényle en solutions hydroalcooliques (90 % eau, 10 % éthanol) à 30°C et tamponnées à différents pH. La concentration en ester et en catalyseur est de

2.10^{-4} mole.l^{-1}. L'hydrolyse est suivie en enregistrant au spectrophotomètre ultraviolet l'évolution, en fonction du temps, de la concentration de l'ion *p*-nitrophénolate libéré (maximum d'absorption à 405 nm). Le pH étant fixé, la vitesse d'apparition de cet ion est proportionnelle à la vitesse de disparition de l'ester en admettant les hypothèses classiques de la catalyse nucléophile : première étape lente, et principe de l'état quasi-stationnaire pour les intermédiaires réactionnels présents en très faible quantité. Dans ces conditions, cette variation représente la vitesse de réaction et nous avons utilisé le traitement cinétique simplifié, employé pour les catalyseurs nucléophiles.

En appelant I_m le catalyseur; Ester : l'acétate de *p*-nitrophényle, PhOH et $PhO^{\ominus}$ respectivement le *p*-nitrophénol ($pK_a = 7{,}1$) et son anion, la réaction globale d'hydrolyse s'écrit :

Sans le catalyseur imidazolique (*catalyseur* OH^-) :

$$\text{Ester} + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + PhOH \overset{2H_2O}{\rightleftarrows} CH_3COO^{\ominus} + PhO^{\ominus} + 2\,H_3O^{\oplus}$$

avec

$$V_0 = \frac{-d\,[\text{Ester}]}{dt} = k_E\,[\text{Ester}] = k_2^{OH^{\ominus}}[OH^{\ominus}]\,[\text{Ester}].$$

Avec le catalyseur :

$$\text{Ester} + H_2O + I_m \rightleftarrows CH_3COOH + PhOH + I_m \overset{2H_2O}{\rightleftarrows} CH_3COO^{\ominus} + PhO^{\ominus} + 2\,H_3O^{\oplus}$$

avec

$$V_{cat} = k_1'\,[\text{Ester}] = k_2'\,[I_m]_0\,[\text{Ester}]$$

et

$$V_{totale} = V_0 + V_{cat} = k_1\,[\text{Ester}] \qquad \text{et} \qquad k_1 = k_1' + k_E.$$

L'avancement de la réaction en fonction du temps pour un pH donné s'exprime simplement par la relation

$$Y = \log\frac{[\text{Ester}]_0}{[\text{Ester}]} = \frac{k}{2{,}3}\,t \qquad (k = k_E \text{ ou } k_1)$$

avec

$$[\text{Ester}] = [\text{Ester}]_0 - \frac{D}{\varepsilon_{app} \times l};$$

D : densité optique à 405 nm.

ε_{app} : coefficient d'extinction molaire apparent du *p*-nitrophénol à 405 nm et au pH utilisé.

l : épaisseur de l'échantillon.

La quantité Y varie de façon linéaire jusqu'à un degré élevé d'avancement de la réaction quand on utilise comme catalyseur, un dérivé imidazolique ou un thiol simple, mais n'est vérifiée que pour le début de l'hydrolyse avec les composés I. Au-delà de 20 % de transformation de l'ester, les différentes valeurs de Y se placent en-dessous de la droite initiale indiquant un mécanisme plus compliqué que celui considéré en première approximation.

Le tableau rassemble les différentes valeurs des constantes k_1, k_1' et k_2' à 4 pH différents pour les benzimidazolethiols et pour deux composés de références : l'un $BIM-CH_2-S-CH_3$ représentant l'activité d'un benzimidazole simple, l'autre, le phénylméthanethiol, un thiol

TABLEAU

Composé		pH 7,6	7,8	8	8,2
k_E (hydrolyse seule)		11,3	18,2	30	45
$k_2^{OH^-}$		1 932	1 966	2 044	1 935
BIM–SH	k_1	16,85	27,2	43,2	65,4
	k'_1	5,55	9	13,2	20,4
	k'_2	2,77	4,5	6,6	10,2
BIM–CH_2SH		279,6	383	506,6	634,8
		268,6	364,8	476,6	589,8
		134,1	182,4	238,3	294,9
BIM–$(CH_2)_2$–SH		29	46	73,3	115
		17,7	27,8	43,3	70
		8,85	13,9	21,6	35
BIM–$(CH_2)_3$–SH		29,9	47,5	74	116
		18,6	29,3	44	71
		9,3	14,6	22	35,5
BIM–CH(SH)–CH_3		33,9	51,6	80,8	116,6
		22,6	33,4	50,8	71,6
		11,3	16,4	25,4	35,8
BIM–CH_2–S–CH_3		21,1	27,1	40	54,6
		9,8	8,9	10	9,6
		4,9	4,5	5	4,8
C_6H_5–CH_2–SH		-	90,8	136,3	206
		-	72,2	106,3	161
		-	28,4	41,85	63,4

k_E, k_1, k'_1 en $min^{-1}.10^4$.
$k_2^{OH^-}$, k'_2 en $l.mol^{-1}.min^{-1}$.

simple d'acidité moyenne. Il faut remarquer que la constante k'_2 représente l'efficacité réelle d'un catalyseur à un pH donné. Dans ces conditions, on observe que l'activité des composés I est nettement supérieure à celle des benzimidazoles simples en exceptant le mercapto-2 benzimidazole (BIM-SH) qui n'est pas un vrai thiol (forme benzimidazolinethione). Pour BIM $(CH_2)_2-SH$, BIM $(CH_2)_3-SH$ et le composé ramifié BIM – CH (CH_3) SH, le pouvoir catalytique est du même ordre de grandeur que celui d'un thiol simple de pK_a voisin comme le benzylmercaptan. L'efficacité de ces trois produits semble donc provenir de l'action additive des deux catalyses nucléophiles possibles, mais n'opérant pas obligatoirement en même temps : celle du noyau benzimidazole très faible et celle due à l'anion thiolate présent en quantité variable selon le pH, à cause de l'équilibre acide-base.

Cependant le composé BIM $-CH_2-SH$ se distingue des autres par une constante de vitesse de second ordre k'_2 anormalement élevée. Pour un pH donné elle est, environ, 10 fois supérieure à celle du thiol le plus nucléophile bien que l'anion correspondant soit le moins basique de tous ($pK_a = 8,5$) (6). Une mesure effectuée à un pH très proche de la neutralité (7,2) donne pour k'_2 une valeur 35 fois supérieure à celle du benzimidazole et

approximativement 10 fois celle d'un thiol simple de pK_a voisin comme le benzylmercaptan, soit $k'_2 = 70\ \mathrm{l.mol^{-1}.min^{-1}}$. Ce pouvoir catalytique supérieur aux composés de F. Schneider (5) est double de celui de l'imidazole et l'un des meilleurs qui soit connu pour l'hydrolyse de l'acétate de *p*-nitrophényle dans des conditions proches de la neutralité.

(*) Séance du 1er avril 1974.

(1) M. L. Bender, *Chem. Rev.*, 60, 1960, p. 78; M. L. Bender et B. W. Turnquest, *J. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1652-1656.

(2) T. C. Bruice et G. I. Schmir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1663 et 80, 1958, p. 148; T. C. Bruice et R. Lapinski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2265.

(3) J. R. Whitaker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1900.

(4) J. W. Ogilvie, J. T. Tildon et B. S. Strauch, *Biochemistry*, 3, 1964, p. 754.

(5) F. Schneider, *Z. Physiol. Chem.*, 348, 1967, p. 1034-1042; 349, 1968, p. 1525-1528 et 350, 1969, p. 1653-1661.

(6) J. Schoenleber et P. Lochon, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1235.

Laboratoire
de Chimie-Physique macromoléculaire,
C. N. R. S., E. R. A. n° 23,
E. N. S. I. C.,
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des ferrocéno-2.3 méthyl-4 cyclohexénones-1 et des alcools dérivés.* Note (*) de Mlle **Hasibe Uysal** et M. **Bernard Gautheron**, présentée par M. Henri Normant.

Les cétones cycliques **2** et **3** s'obtiennent par cyclisation de l'acide γ-ferrocényl γ-méthylbutanoïque isolé par réduction de la lactone **9**. La configuration relative des deux cétones est déterminée par voie chimique. La stéréochimie de la réduction de la cétone **3** apparaît singulière car elle conduit préférentiellement à l'alcool *exo*.

Divers résultats concernant les ferrocénocyclohexénones et ferrocénocyclohexénols substitués sur les carbones 5 et 6 du cycle orthocondensé ont déjà été publiés [(1), (2), (3)].

Nous présentons maintenant les premiers résultats concernant des cétones et des alcools substitués sur le carbone 4.

Les cétones cycliques **2** et **3** sont immédiatement accessibles en cyclisant l'acide γ-ferrocényl γ-méthylbutanoïque **1** par l'anhydride trifluoroacétique, mais la préparation de cet acide présente quelques difficultés.

Nous avons tout d'abord réalisé une réaction d'Arndt-Eistert sur l'acide β-ferrocényl β-méthylpropanoïque obtenu par une réaction de Réformatsky entre l'acétylferrocène et le bromoacétate d'éthyle (4), ou par une voie originale qui utilise la possibilité de substituer l'hydroxyle du ferrocényl-1 éthanol par un reste malonyle en milieu basique (5).

Ces synthèses de **1** ne donnent qu'un rendement très médiocre en produit final.

Nous avons isolé finalement l'acide cherché avec un rendement acceptable en utilisant la suite de réactions :

Une réaction de Grignard entre l'acide ferrocénoylpropanoïque **8** et l'iodure de méthylmagnésium conduit essentiellement à la lactone **9** ($C_{15}H_{16}O_2Fe$), F 95° (hexane), qui par hydrogénation sur dioxyde de platine donne l'acide **1** ($C_{15}H_{18}O_2Fe$), F 93° (hexane).

La cyclisation de **1** par l'anhydride trifluoroacétique conduit aux deux cétones cycliques **2** et **3** qui sont séparées par chromatographie sur colonne de kieselgel G (éluant : pentane 5-éther 2). On isole ainsi, après évaporation des fractions d'élution, en tête de colonne : la ferrocéno-2.3 méthyl-4 (*exo*) cyclohexénone-1 **2** ($C_{15}H_{16}OFe$), F 92° (hexane), 90 %; et en queue de colonne : la ferrocéno-2.3 méthyl-4 (*endo*) cyclohexénone-1 **3** ($C_{15}H_{16}OFe$), F 64° (hexane), 10 %.

Il est possible d'accéder à l'isomère minoritaire par épimérisation de l'isomère majoritaire dans les conditions signalées par Slocum [6] mais cette transformation s'accompagne d'une décomposition très importante.

On remarque que dans cette série, et contrairement à ce que l'on observe pour les dérivés méthylés en 5 ou 6, c'est l'isomère *exo* qui est élué le premier.

La formation préférentielle de ce dérivé dans la cyclisation peut s'interpréter raisonnablement en envisageant la géométrie la plus probable du complexe intermédiaire qui place les deux substituants encombrants du carbone γ de **1** le plus éloigné possible du reste du squelette ferrocénique.

La configuration respective des cétones cycliques **2** et **3** est déterminée en réalisant les filiations suivantes :

La ferrocénocyclohexénone **10** est transformée en alcool **11** sous l'action de l'iodure de méthylmagnésium puis le dérivé éthylénique **12** obtenu par déshydratation de **11** est hydrogéné par voie catalytique exclusivement en carbure *endo* **13** [[7], [8]]. Un échantillon de **13** est identifié par spectroscopie infrarouge et RMN au produit isolé par réduction selon Clemmensen de la cétone **3**.

La cétone **3** est d'ailleurs accessible (avec un rendement médiocre) par oxydation de **13**, en solution dans le cyclohexane, par le dioxyde de manganèse à température ordinaire. Cette réaction ne semble conduire à aucun produit secondaire et le composé de départ non transformé reste inaltéré, ce qui permet de le recycler.

La réduction de chaque cétone par l'aluminohydrure de lithium, conduit à un couple d'alcools épimères, séparés par chromatographie sur colonne de kieselgel G (éluant : pentane 5-éther 2). On isole respectivement :

– au départ de la cétone **2** : le ferrocéno-2.3 méthyl-4 (*exo*) cyclohexénol-1 (*endo*) **4**, ($C_{15}H_{18}OFe$), huile jaune, 90 %, ν_{OH} (CCl_4) = 3 567 cm^{-1} et le ferrocéno-2.3 méthyl-4 (*exo*) cyclohexénol-1 (*exo*) **5**, F 124° (hexane), 10 % ,ν_{OH} (CCl_4) = 3 620 cm^{-1}. L'alcool minoritaire **5** peut être préparé sélectivement par solvolyse de l'acétate de **4** [9];

– au départ de la cétone **3** : le ferrocéno-2.3 méthyl-4 (*endo*) cyclohexénol-1 (*endo*) **6** ($C_{15}H_{14}OFe$), huile jaune, 45 %, ν_{OH} (CCl_4) = 3 550 cm^{-1} et le ferrocéno-2.3 méthyl-4 (*endo*) cyclohexénol-1 (*exo*), **7**, F 116° (hexane), 55 %, ν_{OH} (CCl_4) = 3 605 cm^{-1}. La stéréosélectivité observée dans ce cas (alcool majoritaire *exo*) est à rapprocher des résultats récemment obtenus dans la réduction des ferrocénocyclohexénones méthylées sur le carbone 5 [[3], [8]].

Les principales caractéristiques RMN des composés cités sont regroupées dans le tableau suivant :

TABLEAU

Proton	Produit 2	3	4	5	6	7
H′ (*).........	s 4,12	s 4,21	s 4,15	s 4,00	s 4,27	s 4,10
CH_3..........	d 1,15	d 1,35	d 1,02	d 1,07	d 1,25	d 1,30
H (*).........	m 4,80 (1) m 4,45 (2)	m 4,85 (1) m 4,42 (2)	Dans H′	m 4,87 (1) m 4,22 (2)	m 4,15 (3)	m 4,42 (1) m 4,95 (1) (**)

$\delta . 10^{-6}$ dans $CCDl_3$, référence interne TMS; *s* : singulet, *d* : doublet, *m* : multiplet.
(*) H : protons du cycle ferrocénique substitué; H′ : protons du cycle ferrocénique non substiué.
(**) Le signal du proton restant est confondu avec celui de H′.

Pour ce qui concerne les cétones, le substituant et les protons du cycle non substitué sont déblindés dans l'isomère *endo* par rapport au dérivé *exo* et les protons du cycle ferrocénique substitué résonnent généralement selon deux massifs mal résolus.

Pour ce qui concerne les alcools *endo*, les protons H′ soumis à l'anisotropie de l'hydroxyle résonnent à un champ plus faible que les épimères *exo*.

Le substituant méthyle est blindé dans **4** et **6** (*endo*) par rapport à **5** et **7** (*exo*).

Ces conclusions sont comparables à celles obtenues pour les familles de composés analogues substitués par des restes variés sur le carbone 6 [([8]), ([10])].

L'analyse critique des données spectrales RMN et infrarouge des composés cités permet une approche de leur conformation la plus probable en solution. Cette étude fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 25 mars 1974.
([1]) J. Tirouflet, R. Dabard et B. Gautheron, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1315.
([2]) B. Gautheron et R. Dabard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3370.
([3]) B. Gautheron et R. Broussier, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 895.
([4]) J. W. Huffman et R. L. Asbury, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3941.
([5]) C. Moïse, Y. Mugnier et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 51, 1973, p. 343.
([6]) D. W. Slocum, S. P. Tucker et T. R. Engelmann, *Tetr. Lett.*, 1970, p. 621.
([7]) B. Gautheron et R. Broussier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3636.
([8]) R. Broussier, *Thèse*, Dijon, 1974.
([9]) D. S. Trifan et R. Bacskaï, *Tetr. Lett.*, 13, 1960, p. 1.
([10]) J. P. Letourneux, B. Gautheron et R. Broussier, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 925.

Laboratoire des Organométalliques
et Laboratoire de Polarographie organique,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
6, boulevard Gabriel,
21000 Dijon.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction d'addition des spirophosphorannes à liaison* P—H *sur les imines*. Note (*) de MM. **Claude Laurenço, Daniel Bernard** et **Ramon Burgada**, présentée par M. Henri Normant

Les spirophosphorannes à liaison P—H s'additionnent sur la liaison double carbone-azote des imines pour donner des spirophosphorannes comportant une liaison phosphore-carbone.

Les tétraoxyspirophosphorannes à liaison P—H s'additionnent sur les aldéhydes ([1]), sur l'éthylvinyl éther ([2]) et sur les α-dicétones ([3]) pour donner de nouveaux spirophosphorannes comportant une liaison phosphore-carbone. Ces réactions d'addition sur des liaisons doubles C=C et C=O nous ont conduits à envisager l'extension de cette réaction à la liaison C=N des imines.

Les tétraoxyspirophosphorannes s'additionnent sur la N-méthylimine du benzaldéhyde par chauffage à 80°C, sans solvant, pendant quelques heures ([4]).

1	$\delta(^{31}P) = +26.10^{-6}$	R = R′ = H	**8**
2	$\delta(^{31}P) = +30$ »	R = H, R′ = Me	**9**
3	$\delta(^{31}P) = +40$ »	R = R′ = Me	**10**

TABLEAU I

Composé	F (°C)	A (*) (10^{-6})	B (*) (10^{-6})	C (*) (10^{-6})	D (*) (10^{-6})	J (H_z)	ν_{NH} (cm^{-1})
8...........	103	+14	–	2,32	4,16	(19,3)	3 360
9...........	Huile	+20	1,17 et 1,21	2,20	4,12	(20,5)	3 370
10...........	250	+26	1,05 et 1,15	2,16	4,20	(22,6)	3 375

(*) A : $\delta(^{31}P)$; B : $\delta(^{1}H\ \underline{R})$; C : $\delta(^{1}H\ N\ \underline{Me})$; D : $\delta(^{1}H\ P—C\underline{H})$.

Par contre **4**, **5** et **6** réagissent sur la liaison C=N à la température ambiante par simple contact de plusieures heures en l'absence de solvant. Le composé **7** réagit dans des conditions similaires à une température de l'ordre de 50°C.

4	$\delta(^{31}P) = +63.10^{-6}$	R = H	**11**
5	$\delta(^{31}P) = +66$ »	R = Me	**12**

TABLEAU II

Composé	A (*) (10^{-6})	B (*) (10^{-6})	J (H_z)	C (*) (10^{-6})	D (*) (10^{-6})	E (*) (10^{-6})	J (H_z)	ν_{NH} (cm^{-1})
11........	+49	2,52	(8,5)	2,32	3,46	3,96	(19)	3 360
	+52	2,56	(8)	2,38	3,48	4,10	(19,5)	–
12........	+48,5	2,60	(8)	2,23	3,47	3,86	(19,5)	3 370
	+52,5	2,64	(8)	2,25	3,49	3,96	(20,5)	–

(*) A : δ (^{31}P); B : δ (^{1}H N C$\underline{H}_3$) (cycle); C : δ (^{1}H N C$\underline{H}_3$); D : δ (^{1}H N$\underline{H}$); E : δ (^{1}H P—C$\underline{H}$).

6 δ (^{31}P) = +52,5 R = R′ = Me **13**
7 δ (^{31}P) = +43,5 R = R′ = H **14**

TABLEAU III

Composé	A (*) (10^{-6})	B (*) (10^{-6})	J (H_z)	C (*) (10^{-6})	D (*) (10^{-6})	E (*) (10^{-6})	J (H_z)	ν_{NH} (cm^{-1})
13........	+36	2,70	(8,5)	2,36	3,50	4,04	(23)	3 370
	+39	2,85	(8,5)			4,12	(23)	–
14........	+31	–	–	2,18	3,45	4,06	(22)	3 360
				2,38	3,46	4,08	(20,5)	3 470 (**)

(*) A : δ (^{31}P); B : δ (^{1}H N C$\underline{H}_3$) (cycle); C : δ (^{1}H N C$\underline{H}_3$); D : δ (^{1}H N$\underline{H}$) (extra-cyclique); E : δ (^{1}H P—C—$\underline{H}$).

(**) Extra-cyclique.

L'essai de distillation effectué sur le composé **13** conduit à l'obtention du spirophosphoranne P—H **6** et d'imine. Par ailleurs le chauffage en solution benzénique des composés **8** à **10** conduit à un système contenant à la fois le spirophosphoranne P—H de départ et son composé d'addition avec l'imine.

Ces résultats démontrent que cette réaction d'addition est réversible.

La structure des composés **8** à **14** a pu être établie à partir des données suivantes : la disparition du couplage $^{1}J_{P-H}$ et le glissement vers les champs faibles du déplacement chimique en RMN du phosphore 31 comparé à celui des spirophosphorannes P—H de départ sont en accord avec le remplacement d'une liaison P^V—H par une liaison P^V—C ([1]). En RMN du proton, le couplage avec le phosphore du proton benzylique correspond à un couplage à travers deux liaisons ($^{2}J_{P-C-H}$) ([5]); d'autre part le groupe méthyle porté par l'azote extracyclique ne présente pas de couplage avec le phosphore pouvant correspondre à un enchaînement P—N—C—H, mais un faible dédoublement du signal (1 à 1,5 Hz) que nous attribuons à un couplage $^{4}J_{P-C-N-C-H}$.

Enfin en spectroscopie infrarouge une bande d'absorption dans la région 3 360-3 375 cm^{-1} correspondant à la liaison N—H est observée pour tous ces composés.

Les nouveaux spirophosphorannes ainsi obtenus possèdent deux centres d'asymétrie : l'atome de phosphore pentacoordiné et l'atome de carbone qui lui est directement lié. De tels composés peuvent donc exister sous deux formes diastéréoisomères. Or si ces deux structures sont effectivement observées, en proportions sensiblement équivalentes, dans le cas de **11**, **12**, **13** et **14**, par contre une seule forme est décelable en RMN pour **8**, **9** et **10**. Nous interprétons ce résultat en admettant l'existence d'un équilibre rapide (par rapport à l'échelle de temps de la RMN) permettant d'épimériser la molécule au niveau de l'atome du phosphore, ce phénomène étant ralenti dans les composés **11** à **14** par la présence d'atomes d'azote directement liés au phosphore [6].

Les spirophosphorannes à liaison P–H sont en équilibre avec une forme tautomère trivalente (équilibre $P^{III} \leftrightarrows P^{V}$) [[7], [8]]. Il est intéressant de noter que **3** existe, même à 100°C, totalement sous forme P^{V} alors que **4** présente 90 % de forme P^{III} à 20°C; ces deux composés conduisent cependant à la formation des spirophosphorannes **10** et **11**.

Le problème qui se pose est de savoir si l'addition sur la liaison double carbone-azote résulte d'une attaque nucléophile de l'atome de phosphore tricoordiné sur le carbone sp_2 ou bien d'une réaction directe de la forme pentacoordinée.

R = H **15** $\delta^{31}P$ = +50 et +53,5 ppm

R = Me **16** $\delta^{31}P$ = +50,5 et +55,5 ppm

Nous avons observé que les phosphites et les aminophosphines ne s'additionnaient pas sur la N-méthylimine du benzaldéhyde. D'autre part l'addition de la N-phénylimine du benzaldéhyde se fait beaucoup plus lentement sur **4** et **5** que celle de son homologue N-méthylé, tandis que la N-cyclohexylimine de l'acétaldéhyde réagit très rapidement sur **5**.

17 $\delta^{31}P$=+44,5 et + 47,5 ppm

Deux facteurs semblent donc régir cette réaction : la polarisation de la liaison C=N de l'imine et le caractère nucléophile de l'atome de phosphore. Pour interpréter nos résultats, nous formulons l'hypothèse suivante : la protonation de l'azote de l'imine par l'hydrogène mobile du spirophosphoranne (ou du moins la formation d'une liaison hydrogène) peut tendre à polariser la liaison C=N et renforcer ainsi le caractère électrophile de l'atome de carbone.

La charge négative ainsi apparue sur la molécule phosphorée sera localisée principalement sur l'oxygène plutôt que sur le phosphore ([9]); on peut considérer alors que l'atome de phosphore, ayant un fort caractère tricoordiné, effectuera une attaque nucléophile classique sur le carbone de la double liaison préalablement polarisée.

+ Ph CH=NMe

Bien que cette proposition ne soit actuellement qu'une hypothèse de travail, certains résultats en cours de développement nous laissent à penser qu'elle est raisonnable.

La réactivité des spirophosphorannes P—H vis-à-vis des doubles liaisons nous semble comparable à celle des phosphonates P—H ([10]); la mobilité du proton directement lié au phosphore nous autorise ainsi à développer actuellement un certain nombre de réactions permettant l'introduction de groupes fonctionnels directement liés au phosphore pentacoordiné.

Les spectres RMN de ^{1}H ont été enregistrés dans $CDCl_3$ sauf pour **10** (C_6D_6), le TMS étant pris comme référence ([δ (TMS=O)]. Les déplacements chimiques du ^{31}P sont donnés par rapport à H_3PO_4.

(*) Séance du 25 mars 1974.

([1]) R. Burgada et H. Germa, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 270.

([2]) N. P. Grechkin et G. S. Gubanova, *Bull. Acad. Sci. U. R. S. S.*, 1970, p. 2637.

([3]) D. Bernard et R. Burgada, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 433.

([4]) D. Bernard, M. Willson et R. Burgada, Communication aux *Journées de Chimie organique*, Orsay, septembre 1973.

([5]) D. Bernard et R. Burgada, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 888.

([6]) R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of pentaco-ordinated phosphorus and related elements*, Thieme Pub., 1973.

([7]) D. Bernard, C. Laurenço et R. Burgada, *J. Organometal. Chem.*, 47, 1973, p. 113.

([8]) R. Burgada et C. Laurenço, *J. Organometal. Chem.*, 66, 1974, p. 255.

([9]) R. G. Pearson, *Hard and soft acids and bases* (Benchmark papers in inorganic chemistry), J. Wiley and Sons, 1973.

([10]) A. N. Pudovik, *Colloque C. N. R. S. n°* 182 *sur la chimie organique du phosphore*, 1970, p. 145, Éd. du C. N. R. S.

Laboratoire de Synthèse organique,
E. R. A. n° 31,
Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction de β-dicétones par* $LiAlH_4$ *à basse température.* Note (*) de MM. **Louis Cazaux, Gérard Chassaing** et **Pierre Maroni**, présentée par M. Henri Normant.

La réduction à basse température de β-dicétones à fort taux d'énol conduit essentiellement après hydrolyse aux β-cétols. Par contre la réduction de β-dicétones à faible taux d'énol donne uniquement du diol. Ces résultats appuient le mécanisme déjà postulé par Dreiding et Hartman pour expliquer l'obtention de cétones éthyléniques.

La réduction des deux formes desmotropiques de la diphényl-1.3 propanedione-1.3 avait permis à Dreiding et Hartman [([1]), ([2])] de conclure que la forme dicétonique conduisait au diol et la forme énolique à la cétone éthylénique correspondante celle-ci étant réduite *in situ* en alcool éthylénique en présence d'un excès de réactif. Par la suite, Frankenfeld et Tyler ([3]) ont discuté la conformation du complexe aluminique intermédiaire de diverses β-dicétones pour expliquer la forte stéréosélectivité de formation des cétones éthyléniques (100 % d'isomère **E**).

Au cours de la synthèse de β-diols α-chlorés ([4]), nous avons été amenés à réenvisager ce problème et notamment le rôle de la température afin d'éviter la rupture de la liaison C–Cl.

Nous avons réalisé la réduction à 35 et −70°C des six β-dicétones suivantes :

1 Pentanedione-2.4;
2 Diméthyl-5.5 hexanedione-2.4;
3 Tetraméthyl-2.2.6.6 heptanedione-3.5;
4 Chloro-3 pentanedione-2.4;
5 Chloro-3 diméthyl-5.5 hexanedione-2.4;
6 Chloro-4 tétraméthyl-2.2.6.6 heptanedione-3.5.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau.

Nous avons utilisé 0,3 mole de $LiAlH_4$ pour 0,1 mole de dicétone. L'identification des composés a été faite par chromatographie en phase vapeur avec substances de référence dans le cas de la réduction de la dicétone **1**. Pour le dérivé **4** nous avons isolé les produits de la réaction par distillation sur colonne à bande tournante de 100 plateaux théoriques et nous les avons identifiés par spectroscopie RMN et Infrarouge ([4]). Dans le cas des dicétones **2**, **3**, **5** et **6** les constituants des mélanges ont été séparés par chromatographie sur couche mince et identifiés en RMN.

Tous les dosages ont été effectués par CPV sur colonne « carbowax 20 M » à partir d'une gamme étalon constituée d'un mélange en proportion définie de diol et de cétol. Nous n'avons pas tenu compte dans cet étalonnage des produits secondaires de la réaction. Nous pouvons estimer l'erreur de dosage à 3 %.

Discussion. — Les composés **5** et **6** qui se trouvent essentiellement sous forme dicétonique ([4]) conduisent bien, quelle que soit la température (+35°C, −70°C) aux diols correspondants.

TABLEAU

Dicétones	Cétoénol (%)	Température de réaction (°C)	Alcool éthylénique (%)	Cétol (%)	Diol (%)	Alcool saturé (%)
1	80 (6)	+35	86	0	11	3
		−70	2	60	38	0
2	94 (6)	+35	80 (a)	0	20	0
		−70	2	73 (b)	25	0
3	99 (6)	–	–	–	–	–
		−70	2 (e)	78	20	0
4	97 (4)	+35	~98 (e)	0	~ 2	–
		−70	~30 (e)	~50 (c)	~ 20	–
5	10 (4)	–	–	–	–	–
		−70	0	0	100	0
6	0 (4)	+35	0	0	100 (d)	0
		−70	0	0	100	0

(a) Mélange des alcools éthyléniques : 24 % de diméthyl-5.5 hexéne-2 ol-4 et de 56 % de diméthyl-5.5 hexène-3 ol-2.

(b) Mélange des deux cétols 20 % de diméthyl-5.5 hydroxy-2 hexanone-4 et 53 % de diméthyl-5.5 hydroxy-4 hexanone-2.

(c) Mélange de 30 % du diastéréoisomère (3 RS, 4 RS) et de 20 % du diastéréoisomère (3 RS. 4 SR).

(d) Mélange de diols chlorés et non chlorés.

(e) Produits non identifiés.

Les composés **1**, **2**, **3** et **4** à forme cétoénolique prépondérante [(4), (5)] donnent par contre à la température de 35°C essentiellement des cétones éthyléniques. Dans ce dernier cas, ces réactions d'élimination se font au reflux de l'éther : elles disparaissent presque entièrement lorsque la température atteint −70°C. Il apparaît alors des quantités importantes de cétol. Comme l'avaient postulé Dreiding et Hartman [(1), (2)] la cétone éthylénique provient de la décomposition *in situ* du complexe aluminique dont l'hydrolyse à basse température conduit normalement au cétol.

L'orientation de la réaction dépend de la stabilité du complexe : ainsi la cyclohexanedione-1.2 est réduite en hydroxy-2 cyclohexanone dès la température ordinaire avec un rendement de 41 % (5).

Lors de l'introduction de la dicétone dans le milieu réactionnel, il se produit un fort dégagement d'hydrogène proportionnel à la quantité de dicétone qui n'est pas transformée

en diol. Ce dégagement correspond à la formation d'un énolate que nous représentons sous sa forme délocalisée :

R = Me; R' = t-Bu, Et.

Avec une dicétone dissymétrique, l'attaque de l'hydrure se fera sur les deux sites **a** et **b**. Le site **b** serait favorisé par l'effet inductif du groupement R′ et défavorisé par son encombrement stérique. Lors de la réduction de l'hexanedione-2.4 au reflux de l'éther, Frankenfeld et Tyler (3) obtenaient les deux alcools éthyléniques dans le rapport $b/a = 2,4$; ce même rapport est égal à 2,3 dans le cas de la dicétone **2**. Nous constatons donc la même stéréosélectivité avec R′ = éthyle et R′ = tertiobutyle, donc les deux effets se compensent. De même la température n'a pratiquement pas d'influence sur la stéréosélectivité : le rapport b/a des deux cétols diastéréoisomères est égal à 2,6 à −70°C.

A cette basse température la réduction de la dicétone **4** conduit à un complexe aluminique qui après hydrolyse donne les deux chloro-3 hydroxy-4 pentanone-2 : 30 % du diastéréoisomère (3 RS, 4 RS) et 20 % du diastéréoisomère (3 RS, 4 SR), le retour à la forme cétonique se faisant avec une faible induction asymétrique. De plus nous avons vérifié que l'hydrolyse d'un complexe aluminique par D_2O, DCl conduisait bien au β-cétol α-deutérié.

Enfin nous constatons que la substitution nucléophile du chlore par l'hydrure ne se produit pas à basse température bien que la réactivité du carbonyle demeure. A la température ordinaire la réduction du carbonyle se fera donc avant la substitution du chlore : nous observons bien pour la dicétone **6** un mélange de diols chlorés et non chlorés alors que l'ordre inverse de réactivité devrait conduire au cétol.

En conclusion, la réduction par $LiAlH_4$ à basse température évite la rupture de la liaison C−Cl et permet d'accéder avec un bon rendement aux β-cétols (en particulier aux produits α-deutériés et au chloro-3 hydroxy-4 pentanone-2) à condition toutefois que la dicétone de départ soit essentiellement sous forme cétoénolique.

(*) Séance du 8 avril 1974.

(1) A. S. Dreiding et J. A. Hartman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 939.
(2) A. S. Dreiding et J. A. Hartman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3723.
(3) J. W. Frankenfeld et W. E. Tyler, *J. Org. Chem.*, 15, 1971, p. 2110.
(4) G. Chassaing, *Thèse doctorat spécialité*, Toulouse, 1972.
(5) L. W. Trevoy et W. G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1675.
(6) J. P. Calmon, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1435.

Laboratoire de Synthèse
et Physicochimie organique,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'insertion du difluorogermylène sur diverses liaisons de type σ*. Note (*) de MM. **Jacques Satgé, Pierre Rivière** et Mlle **Annie Boy**, présentée par M. Henri Normant.

Le difluorogermylène sous forme d'éthérate $C_4H_8O_2.GeF_2$ s'insère sur les liaisons C—X d'halogénures organiques et sur les liaisons métal IV_b-halogène, -hydrogène et -oxygène. Les dérivés polymetallés formés dans ces dernières réactions sont généralement peut stables, et se décomposent par α-élimination.

La stéréospécifité de l'insertion de GeF_2 sur la liaison Ge—O d'oxagermacyclopentanes diastéréoisomères a pu être établie.

Le difluorogermylène préparé par action de l'acide fluorhydrique sur le germanium métal en poudre [1] a été confronté sous forme d'éthérate $C_4H_8O_2.GeF_2$ avec divers composés organiques ou organométalliques à liaison carbone-halogène, métal-halogène, métal-hydrogène et germanium-oxygène. L'activité carbénoïde de ce germylène est forte.

Ces réactions d'insertion de GeF_2 sur les liaisons de type σ semblent être, à notre connaissance, les premières décrites dans la littérature [2].

L'insertion du difluorogermylène sur la liaison carbone-halogène des halogénures d'alcoyle ou de dérivés halogénés fonctionnels conduit aux produits d'addition correspondants :

$$F_2Ge+RX \xrightarrow{\simeq 100^\circ C} F_2(X)GeR \begin{cases} R = Et, & X = Br, \text{ Rdt } 27\,\% \\ R = Et, & X = I, \text{ Rdt } 41\,\% \\ R = CH_2OCH_3, & X = Cl, \text{ Rdt } 12\,\% \end{cases}$$

(Rendements calculés après alcoylation par EtMgBr)

L'action du difluorogermylène sur le triméthylchlorosilane conduit au sein du dioxanne, par une réaction rapide et exothermique, au fluorotriméthylsilane Me_3SiF et à l'éthérate de dichlorogermylène $C_4H_8O_2.GeCl_2$.

Cependant la même réaction suivie par RMN à basse température a permis de mettre en évidence le germasilane formé intermédiairement $[\delta\,(Me) = 0{,}13.10^{-6}\,(s)]$:

$$F_2Ge+Me_3SiCl \rightarrow Me_3Si-GeF_2Cl \rightarrow Me_3SiF+ClGeF$$
$$\downarrow$$
$$1/2\,GeF_2+1/2\,GeCl_2$$

Le fluorochlorogermylène formé transitoirement n'a pu être mis en évidence par les méthodes classiques de caractérisation des espèces divalentes du germanium [2]. Il semble que ces dihalogenogermylènes mixtes soient peu stables et se redistribuent quasi instantanément.

La formation transitoire de germasilane a pu être prouvée chimiquement par phénylation du mélange réactionnel conservé à basse température (−20°C) :

$$Me_3SiGeF_2Cl \xrightarrow{PhMgBr} Me_3SiGePh_3.$$

Ces réactions étendues aux cas des phénylchlorosilanes Ph_3SiCl, Ph_2SiCl_2 et $PhSiCl_3$ ont permis de caractériser les phénylsilapolygermanes correspondants : Ph_3SiGeF_2Cl, $Ph_2Si(GeF_2Cl)_2$ et $PhSi(GeF_2Cl)_3$ qui présentent le même type de décomposition

$$Ph_2SiCl_2+2\,GeF_2 \rightarrow Ph_2Si(GeClF_2)_2 \rightarrow Ph_2SiF_2+GeF_2+GeCl_2.$$

Le triméthylchlorogermane ne réagit que très partiellement sur le difluorogermylène à température ambiante. Par contre les phénylchlorogermanes Ph_3GeCl, Ph_2GeCl_2, $PhGeCl_3$ et le tétrachlorure de germanium $GeCl_4$ se montrent plus réactifs. La réaction d'insertion conduit aux polygermanes attendus mais ces derniers se décomposent lentement à température ambiante avec formation des fluorogermanes correspondants et du dichlorogermylène.

$$Ph_2GeCl_2+2\,GeF_2 \rightarrow Ph_2Ge(GeF_2Cl)_2 \rightarrow Ph_2GeF_2+GeF_2+GeCl_2$$

$$\downarrow \text{MeMgI}$$

$$Ph_2Ge(GeMe_3)_2$$

Par contre aucune quantité notable de stannylgermane n'a pu être mise en évidence dans l'action du difluorogermylène sur le triméthylchlorostannane.

L'ensemble des résultats obtenus dans les réactions d'insertion sur les liaisons C–Cl et métal IV_b–Cl ne sont pas cohérents avec les variations d'énergie et de polarisabilité de ces liaisons. Ils peuvent par contre s'interpréter par une instabilité croissante des dérivés à enchaînement $\geq M-\overset{|}{\underset{|}{Ge}}-Cl$ dans le sens $C < Si < Ge < Sn$.

Dans toutes ces réactions d'insertion le germylène se comporte vraisemblablement comme un réactif électrophile.

$$\overline{|X}-M\lessdot \;+\; \geq Ge: \longrightarrow \left[\overset{\delta+}{\overline{|X}}\text{-----}\overset{\delta-}{M}\lessdot \;\; (\geq Ge)\right] \longrightarrow \overline{|X}-\overset{|}{\underset{|}{Ge}}-M\lessdot$$

Le difluorogermylène réagit sur les liaisons métal IV_b-hydrogène avec une réactivité croissante dans le sens $PhGeH_3$, R_3GeH, R_3SiH, R_3SnH.

Les dérivés polymétallés issus de ces réactions d'insertion sont très instables et nous n'avons pu mettre en évidence que leurs produits de décomposition.

$$R_3M\text{–}H+GeF_2 \longrightarrow R_3M-\overset{|F}{\underset{F}{Ge}}-H \longrightarrow R_3MF+(F-Ge-H)$$

$$2(F\text{–}Ge\text{–}H) \longrightarrow GeF_2+GeH_2$$

$R = Bu, Et$ $M = Si$, Ge, Sn et $PhGeH_3$

Dans l'hypothèse d'un mécanisme réactionnel semblable à celui proposé pour l'insertion des germylènes sur les liaisons M–X ces résultats semblent pouvoir s'interpréter, en tenant compte de la polarité de la liaison $\overset{\delta+}{M}-\overset{\delta-}{H}$ et du caractère réducteur croissant dans l'ordre $PhGeH_3$, Et_3GeH, Et_3SiH, Bu_3SnH. Par contre l'apolarité de la liaison Ge–H dans Ph_3GeH expliquerait l'absence de réaction dans ce dernier cas.

— Le difluorogermylène se condense à température ambiante sur les trialcoylméthoxygermanes et conduit aux digermanes correspondants :

$$R_3GeOMe + GeF_2 \rightarrow R_3GeGe(F)_2OMe \qquad (R = Et, Me).$$

Dans le cas du triméthylméthoxygermane le produit d'insertion a pu être mis en évidence par RMN. On note la disparition presque totale du signal de Me_3GeOMe [δ (OMe) = 3,35.10^{-6} (*s*), δ ($GeCH_3$) = 0,32.10^{-6} (*s*)] et l'apparition des signaux du digermane Me_3GeGeF_2OMe [δ (OMe) = 3,48.10^{-6} (*s*), δ ($GeCH_3$) = 0,44.10^{-6} (*s*)]. La réaction est quasi quantitative.

Ce digermane stable à température ambiante ne peut cependant être isolé par fractionnement. Il se décompose sous effet thermique, ou en présence d'organomagnésien par α-élimination sur un atome de germanium, avec migration d'un atome de fluor sur le germanium voisin.

$$R_3GeOMe + :GeF_2 \longrightarrow R_3Ge-GeF_2-OMe \xrightarrow{T°C} R_3GeF + (F-\ddot{G}e-OMe)$$

$$R_3Ge-GeF_2-OMe \xrightarrow{PhMgX} R_3GeGePh_3 \qquad R_3GeF \xrightarrow{PhMgX} R_3GePh \qquad (F-\ddot{G}e-OMe) \xrightarrow{PhMgX} Ph_3GeH + (Ph_2Ge)_n$$

Le fluoroalcoxygermylène formé a été caractérisé par cycloaddition sur le diméthylbutadiène.

$$F(MeO)Ge: + CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2 \longrightarrow \text{F(MeO)Ge(cyclopentène diméthylé)}$$

L'étude de la stéréochimie de ces réactions d'insertion de germylènes sur les liaisons germanium-hétéroélément a été abordée à partir d'un modèle asymétrique.

L'insertion du difluorogermylène sur la liaison germanium-oxygène du chloro-2 méthyl-5 phényl-2 oxa-1 germa-2 cyclopentane, obtenu par cycloaddition du phénylchlorogermane sur la méthylvinylcétone ([4]), sous forme d'un mélange de diastéréoisomères en proportion 95-5 % semble stéréospécifique. En effet le digermaoxacycloalcane est obtenu sous ses deux formes géométriques dans des proportions identiques, à celles du dérivé de départ (à la précision de la RMN).

$$F_2Ge: + Ph(Cl)Ge(CH_2-CH_2-CH(CH_3)-O) \xrightarrow{25°C} Ph(Cl)Ge(CH_2-CH_2-CH(CH_3)-O-GeF_2)$$

δ (Me) = 1,35.10^{-6} (*d*) (95 %), δ (Me) = 1,20.10^{-6} (*d*) (95 %) (C_6H_6)

δ (Me) = 1,15.10^{-6} (*d*) (5 %), δ (Me) = 1,00.10^{-6} (*d*) (5 %) (C_6H_6)

Ces insertions, stéréospécifiques, procèdent vraisemblablement d'une réaction à mécanisme concerté à trois centres déjà proposé dans les insertions sur les liaisons M—X.

(*) Séance du 25 mars 1974.

([1]) E. L. MUETTERTIES, *Inorg. Chem.*, 1, n° 2, 1962, p. 343.

([2]) J. SATGÉ, M. MASSOL et P. RIVIÈRE, *J. Organometal. Chem.*, 56, 1973, p. 1.

([3]) E. A. V. EBSWORTH, *Organometallic Compounds of the group IV Elements*, part I, A. G. Mac DIARMID éd., M. Dekker, New York, 1968.

([4]) J. SATGÉ et P. RIVIÈRE, *J. Organometal. Chem.*, 16, 1969, p. 71.

Laboratoire de Chimie des Organominéraux,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des* N, N-*difluoroalkylamines*. Note (*) de MM. **Jean Bensoam** et **François Mathey** [(1), (2)], présentée par M. Henri Normant.

La fluoruration directe des N-alkylphosphoramidates d'éthyle ou de *n*-butyle conduit a un mélange de monofluorophosphate d'éthyle ou de *n*-butyle et de N, N-difluoroalkylamine. Cette dernière est purifiée par distillation ou chromatographie sur colonne. On fournit les données de RMN du proton et du fluor des alkyldifluoramines ainsi préparées.

Par analogie avec la fluoruration en solution aqueuse ou organique de l'urée (3), des carbamates non substitués (4) et du sulfamide (5), nous avons décrit dans un travail précédent la fluoruration des phosphoramides primaires (6).

$$\mathrm{A'}\mathrm{A}\,\mathrm{P}(=\mathrm{O})-\mathrm{NH_2}+2\,\mathrm{F_2} \rightarrow \mathrm{A'}\mathrm{A}\,\mathrm{P}(=\mathrm{O})-\mathrm{NF_2}+2\,\mathrm{HF}$$

Or, divers auteurs ont montré que si l'on remplaçait les groupements amido par des groupements alkylamido, la fluoruration des carbamates (7), des amides (8) ou des sulfamides (9), conduisait toujours aux produits fluorés correspondants, mais que ceux-ci étaient ensuite fluorolysés pour donner des N-fluoroalkylamines. On a par exemple

$$\mathrm{ROC(=O)NHR'} \xrightarrow{F_2} \mathrm{ROC(=O)NFR'} \xrightarrow{F_2} \mathrm{R'NF_2}$$

Nous avons donc essayé de transposer ces résultats au cas des phosphoramides N-substitués. La réaction attendue s'est effectivement produite. Les résultats sont consignés dans le tableau.

Les produits 4, 5, 6, 7, 8, n'ont pas été décrits à notre connaissance dans la littérature. Les données de RMN ont été relevées sur un appareil :

« Perkin-Elmer » R-10, fréquence 56,4 MHz, référence CF_3COOH interne pour le fluor.

« Perkin-Elmer » R-12, fréquence 60 MHz, référence TMS interne pour le proton.

Les produits ont été utilisés à l'état pur. Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles pour le fluor comme pour le proton.

Dans toutes les réactions pratiquement étudiées, les groupements A et A' sont des éthoxy ou des butoxy. Les N, N-difluoroalkylamines sont donc accompagnées de $(EtO)_2P(=O)—F$ ou de $(BuO)_2P(=O)—F$. A l'hydrolyse une bonne partie de ces composés phosphorés est éliminée, mais cette élimination n'est jamais totale. Comme, contrairement à Wiesboeck et Ruff (7), nous nous sommes préoccupés essentiellement de la préparation des N, N-difluoro-alkylamines lourdes, la séparation des produits de la réaction

TABLEAU

$$AA'P(O)NHR \xrightarrow{2F_2} AA'P(O)\text{—}F + RNF_2 + HF \quad (A = A' = EtO \text{ ou } n\,BuO)$$

Produit* obtenu	Rendement (%)	É (mm Hg/°C)	n_D^t	RMN
$_nC_4H_9NF_2$ **1**	26	$É_{760}$ 65	–	δ CH_3 = 0,94.10^{-6}; δ CH_2 = 1,54.10^{-6}; δ CH_2 (NF_2) = 3,41.10^{-6}, J_{HF} = 30 Hz; δ NF_2 = 134,5.10^{-6}, J_{H-H} = 6,8 Hz
$NF_2(CH_2)_6NF_2$ **2**	22	$É_{0,4}$ 41	n_D^{20} = 1,3805	–
cyclo-$C_6H_{11}NF_2$ **3**	18,5	$É_{25}$ 42	n_D^{25} = 1,4025	δ CH = 3,30.10^{-6}, J_{HF} = 25 Hz; δ CH_2 = 1,97.10^{-6}; δ (NF_2) = 119,7.10^{-6}, J_{HF} = 24 Hz
$_nC_6H_{13}NF_2$ **4**	27	$É_{100}$ 66-67	n_D^{20} = 1,3782	δ CH_3 = 0,94.10^{-6}; δ CH_2 = 1,35.10^{-6}; δ CH_2 (NF_2) = 3,41.10^{-6}, J_{HF} = 29 Hz, J_{H-H} = 8 Hz; δ NF_2 = 133.10^{-6}, J_{HF} = 28-29 Hz
$_nC_7H_{15}NF_2$ **5**	42,5	$É_5$ 36	n_D^{20} = 1,3860	δ CH_3 = 0,91.10^{-6}; δ CH_2 = 1,31.10^{-6}; δ CH_2NF_2 = 3,42.10^{-6}, J_{HF} = 30 Hz, J_{H-H} = 7 Hz
$_nC_8H_{17}NF_2$ **6**	39	$É_5$ 50-51	n_D^{20} = 1,3848	δ CH_3 = 0,98.10^{-6}; δ CH_2 = 1,31.10^{-6}; δ CH_2 (NF_2) = 3,44.10^{-6}, J_{HF} = 29 Hz, J_{H-H} = 7 Hz; δ NF_2 = 134,9.10^{-6}, J_{HF} = 29 Hz
$_nC_{10}H_{21}NF_2$ **7**	48	$É_5$ 85-87	n_D^{20} = 1,4060	δ NF_2 = 138,9.10^{-6}, J_{H-F} = 30 Hz
$_nC_{12}H_{25}NF_2$ **8**	33	$É_{0,15}$ 58-59	n_D^{20} = 1,4150	δ CH_3 = 0,88.10^{-6}; δ CH_2 = 1,28.10^{-6}; δ CH_2 (NF_2) = 3,41.10^{-6}, J_{H-H} = 7 Hz, J_{HF} = 29 Hz; δ NF_2 = 134,2.10^{-6}, J_{HF} = 29 Hz
1,2-bis(difluoramino)cyclohexane: CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH(NF_2)–CH(NF_2) (cycle) **9**	faible	$É_6$ 47-50	–	δ CH_2 1,3 à 2,16.10^{-6}; δ CH (NF_2) 3,71.10^{-6}, J_{HF} = 25 Hz; δ NF_2 Système AB à 94,5 et 102,2.10^{-6}, A – B = 596 Hz, J_{HF} = 25 Hz

(*) Tous les produits préparés ont fourni des résultats analytiques corrects.

par distillation s'est généralement montrée insuffisante. Il a donc été nécessaire de la compléter par une chromatographie sur gel de silice, les N, N-difluoroalkylamines éluant largement en tête avec l'hexane par exemple. Notons, en outre, qu'il a été possible par cette méthode de préparer également des composés bis-difluoroaminés parmi lesquels le bis (difluoroamino)-1.2 cyclohexane qui est généralement synthétisé par addition de N_2F_4 sur le cyclohexène. Dans ce dernier cas le rendement est toutefois assez faible.

L'avantage pratique de cette méthode réside, entre autres, dans la bonne solubilité des dialkoxy N-alkyl phosphoramides, même pour les termes élevés, dans les solvants organiques utilisés pour la fluoruration. C'est sans doute une des raisons pour lesquelles il est possible d'obtenir de cette façon des dérivés lourds non synthétisables par la méthode de Wiesboeck et Ruff.

Partie expérimentale. — A titre d'exemple nous prenons le cas de la synthèse de $C_6H_{13}NF_2$ (produit n° 4). 80 g de $(C_2H_5O)_2 P(=O)—NH C_6H_{13}$ (0, 39 mole) dans 1 l d'acétonitrile sont fluorés à — 5°C par une mole de fluor dilué par de l'argon (50-50). Après fluoruration la solution est lavée à l'eau glacée pour éliminer l'acétonitrile et l'acide fluorhydrique. La couche organique est séchée sur sulfate de sodium.

Distillation $É_{100}$ = 66-67°C.

Ce produit est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice avec élution à l'hexane.

Pureté chromatographique : 98 % Rendement : 27 %

Pour toutes les autres difluoroamines nous avons utilisé comme produits de départ les N-alkylphosphoramidates d'éthyle correspondants. La seule exception concerne le composé n° 2 pour lequel nous avons employé le N, N'-hexaméthylène 1-6 bis phosphoramidate de *n*-butyle.

(*) Séance du 8 avril 1974.

(1) Collaboration technique de MM. M. Humilière et G. Vignal.

(2) Ce travail a été réalisé pour le compte de la Société nationale des Poudres et Explosifs dans le cadre d'un contrat d'étude liant cet organisme à l'I. R. CH. A. M. Konrat, Directeur du Centre de Recherches de la S. N. P. E. au Bouchet, a autorisé la publication de ce travail.

(3) V. Grakauskas et K. Baum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 2096.
(4) V. Grakauskas et K. Baum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 1676.
(5) R. A. Wiesboeck et J. K. Ruff, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 123.
(6) F. Mathey et J. Bensoam, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 993.
(7) V. Grakauskas et K. Baum, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 2840.
(8) V. Grakauskas et K. Baum, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 1545.
(9) R. A. Wiesboeck et J. K. Ruff, *Tetrahedron* Letters, 1970, p. 837.

Institut National
de Recherches chimiques appliquées,
91710 *Vert-Le-Petit.*

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 11 mars 1974.)

Note présentée le 11 février 1974, de MM. *Jean-Paul Pillot*, *Jacques Dunoguès* et *Raymond Calas*, Correspondant de l'Académie, Réactivité des vinylsilanes. Application à la synthèse des cétones α-éthyléniques :

Page 791, références bibliographiques : ([5]) (première partie), ([6]) (*Ibid.*), ([11]) et ([13]) ***au lieu de***

J. Org. Chem.,

ire

J. Organometal. Chem.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Principe d'un nouveau type de lubrification : la portance des gouttes.* Note (*) de MM. **Jacques Chappuis** et **Jean-Marie Georges**, transmise par M. Georges Champetier.

Une goutte d'un liquide pur présentant un comportement non mouillant avec des angles de contact supérieurs à 90°, vis-à-vis de deux surfaces planes entre lesquelles elle est placée, permet d'éviter des contacts solide-solide entre les deux surfaces même fortement pressées l'une contre l'autre. L'application aux problèmes de lubrification est développée.

Dans de nombreux mécanismes, les mécaniciens sont conduits à déplacer l'une par rapport à l'autre deux pièces chargées entre elles. Lors du mouvement il apparaît des frottements qui dissipent de l'énergie sous forme calorifique; il peut également y avoir usure des pièces frottantes. Le but de la lubrification est de diminuer les frottements et de réduire ou supprimer l'usure. La lubrification hydrodynamique est due à la formation d'un film de liquide entre les pièces frottantes, en accord avec les lois de la mécanique des fluides. Si la vitesse relative des pièces est supérieure à un seuil donné, l'épaisseur du film liquide assurant la portance sera supérieure à la hauteur des aspérités des pièces, il n'y aura pas de contacts solide-solide, et par suite pas d'usure. Les frottements seront seulement dus aux cisaillements dans le film liquide et seront très faibles. Si la vitesse relative des pièces est trop faible, on se trouve en domaine de lubrification limite. On considère généralement que les contacts se font alors entre les aspérités des pièces, ou plus exactement entre les couches de molécules adsorbées qui les recouvrent. Les frottements et l'usure sont beaucoup plus importants. Il est intéressant dans ce cas d'étudier le comportement d'une goutte de liquide placée dans le contact.

Étudions le modèle théorique suivant : soient deux solides A et B présentant deux surfaces horizontales parfaitement planes et homogènes S_A et S_B maintenues en regard distantes de h. Une goutte d'un liquide pur donné avait été placée entre les deux surfaces avant de les rapprocher. Dans ces conditions la goutte formera un ménisque possédant un axe de symétrie. Les figures 1 et 2 représentent en coupe diamétrale, deux cas possibles du système que nous venons de décrire. L'angle de contact du liquide avec la surface S_A devra présenter une valeur θ_A, et avec la surface S_B une valeur θ_B. Les valeurs θ_A et θ_B sont imposées par la nature du liquide et par celle des surfaces S_A et S_B; elles doivent être en accord avec la relation de Young (1) :

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\theta,$$

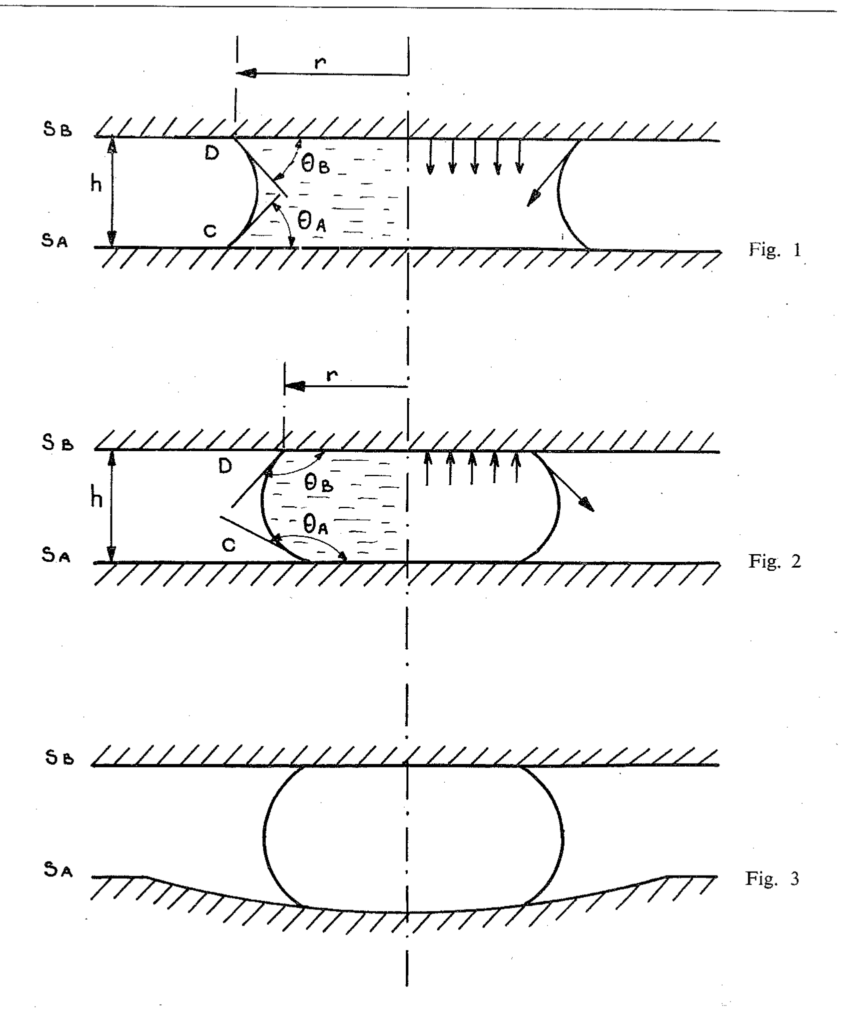
γ_{sv} : tension interfaciale de l'interface solide-vapeur.

γ_{sl} : tension interfaciale de l'interface solide-liquide.

γ_{lv} : tension de surface de l'interface liquide-vapeur.

Notons que γ_{sv} dépend de l'état physicochimique de la surface solide, c'est-à-dire des couches adsorbées qui la recouvrent.

Retenons que θ_A et θ_B sont imposés par le système et peuvent être inférieurs à $\pi/2$ (voir *fig.* 1) ou supérieurs à $\pi/2$ (voir *fig.* 2).



Le profil de l'interface liquide-vapeur (courbe CD sur les figures) est tel que la loi de Laplace (2) soit vérifiée en tout point. Cette loi relie la différence de pression ΔP, entre deux points rapprochés placés de part et d'autre de l'interface liquide-vapeur, à la tension de surface du liquide γ, et à la courbure de la surface au point considéré, par l'expression

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

R_1 et R_2 étant deux rayons de courbures orthogonaux de la surface. Notons que la pression est toujours plus forte du côté concave de l'interface.

Soit r le rayon de l'aire circulaire de contact du liquide avec le solide B. La goutte exerce sur le solide B des forces de surface et des forces de pression.

— Sur tout le périmètre de raccordement du liquide au solide B, s'exerce une force due à la tension superficielle du liquide et dont la résultante est verticale, toujours dirigée vers le bas et égale à $2 \pi r \gamma \sin \theta_B$.

— La résultante des forces de pression est verticale et est égale à $\pi r^2 (P_A + \Delta P)$, P_A étant la pression atmosphérique, et $P_A + \Delta P$ la pression dans le liquide au voisinage du solide B. Notons qu'en l'absence de goutte le solide B était soumis sur la surface de contact à la pression $\pi r^2 P_A$. La présence de la goutte provoque finalement une force supplémentaire de pression égale à $\pi r^2 \Delta P$ qui aura soit un effet de portance si $\Delta P > 0$ (cas de la figure 2) soit un effet d'attraction du solide B vers le bas si $\Delta P < 0$ (cas de la figure 1).

Ce n'est donc que dans le cas de la figure 2 et lorsque $F = \pi r^2 \Delta P - 2 \pi r \gamma \sin \theta_B$ est positif qu'un effet de portance est possible. Cet effet sera d'autant plus grand que ΔP sera grand et h petit. En effet si h est petit le rayon de courbure R_1 de la goutte dans le plan de la figure sera lui-même petit et la pression à l'intérieur de la goutte sera très élevée.

Calculons la valeur de la portance dans le cas ou h est supposé petit et $r \gg h$.

R_2 est le rayon de courbure dans le plan perpendiculaire à la figure et lorsque $r \gg h$, on a $R_2 \gg R_1$.

La loi de Laplace se réduit à $\Delta P = \gamma (1/R_1)$.

D'autre part lorsque h est petit les différences de pression hydrostatique en différents points de la goutte sont négligeables devant ΔP. Cela signifie que ΔP est pratiquement constant le long de CD. Le profil est donc un arc de cercle de rayon R_1. De simples considérations de géométrie permettent alors d'établir

$$\Delta P = \frac{\gamma}{h}(-\cos \theta_A - \cos \theta_B).$$

Considérons toujours $r \gg h$; on a $V = \pi r^2 h$. D'où la valeur de la portance sur le solide B,

$$F = \frac{V\gamma}{h^2}(-\cos \theta_A - \cos \theta_B) - 2\sqrt{\frac{\pi V}{h}}\,\gamma \sin \theta_B.$$

L'application numérique avec une goutte de mercure de volume 0,1 cm^3 entre deux plaques de verre conduit aux résultats suivants, en prenant $\theta_A = \theta_B = 140°$ et $\gamma = 435$ dynes/cm (valeurs habituellement données dans la littérature).

h (μ)	r (cm)	F (kgf)
1 000	0,56	0,00567
100	1,80	0,663
10	5,6	66,6
1	18	6660

Lorsque la hauteur h n'est pas imposée par l'opérateur, la distance de séparation des pièces doit se stabiliser à une valeur telle que la portance de la goutte soit égale à la charge appliquée sur le solide B.

Stabilité du système. — La goutte dans le système précédemment décrit se trouve dans une position métastable. Un très léger défaut de parallélisme provoque le déplacement de la goutte vers la zone où la distance séparant les plaques est la plus grande (il y a mouvement du liquide des zones où la pression est la plus forte vers les zones où la pression est la plus faible).

L'application pratique nécessitera la présence de zones de rétention de la goutte qui assureront la stabilité du système. On pourrait envisager des défauts volontaires de géométrie dans l'une ou l'autre surface, constitués par exemple par des trous en forme de calottes sphériques de grand rayon et de faible profondeur. Lors du déplacement relatif des deux solides, la goutte resterait alors statique par rapport à la surface dans laquelle se trouve la cavité (voir *fig.* 3).

L'intérêt de l'application pratique de ce principe, aux problèmes de lubrification limite (charges élevées et faibles vitesses) a été confirmée par des manipulations extrêmement simples menées au laboratoire.

La surface S_A est un plan en matière plastique. Des empreintes de dureté (trois au moins) permettent de créer facilement des zones de rétention des gouttes. De petites gouttes de mercure sont mises dans les empreintes. La surface S_B est une plaquette de verre que l'on charge plus ou moins avec des masses marquées. La hauteur des gouttes de mercure dépend de la charge appliquée et semble en accord avec la relation énoncée plus haut. La très grande mobilité de la plaque de verre confirme la valeur très faible des frottements dus au cisaillement du mercure. Les gouttes de mercure sont retenues dans les empreintes réalisées dans ce but.

Nous pensons que ce processus est susceptible d'exister au niveau microscopique dans de nombreux cas de lubrification limite.

(*) Séance du 17 avril 1974.

(1) T. YOUNG, *Phil. Trans. Roy. Soc.* (London), 95, 1805, p. 65.
(2) P. S. DE LAPLACE, *Mécanique céleste*, suppl. au livre X, Coureier, Paris, 1805.

Laboratoire de Technologie des Surfaces,
École Centrale de Lyon,
36, *route de Dardilly,*
69130 *Ecully.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la nature de la liaison titane carbone : étude au moyen de la RMN de* ^1H *des composés* CH_3TiX_3. Note (*) de Mme **Claudine Blandy**, M. **Roger Guerreiro** et Mme **Danièle Gervais**, présentée par M. Fernand Gallais.

L'étude par RMN de quelques composés de formule CH_3TiX_3 et CH_3TiX_2X' avec X et X' = Cl, OR, π-C_5H_5 montre que le déplacement chimique des protons du groupement méthyle varie suivant la nature des autres coordinats fixés sur le titane et dépend principalement de leur caractère donneur π. La réactivité de ces composés vis-à-vis de l'oxygène permet de penser que l'on peut relier ce déplacement chimique à la labilité de la liaison Ti—C.

Dans le cadre des travaux poursuivis au laboratoire sur les composés covalents du titane IV, nous avons entrepris l'étude des édifices contenant la liaison Ti—C, liaison dont le rôle est primordial dans les processus catalytiques de polymérisation des oléfines [(1), (2)].

Il a donc paru intéressant de se pencher sur le problème de la réactivité de cette liaison et, dans une première étape, d'étudier les composés qui contiennent un groupe CH_3 lié au titane. Parmi ces édifices un petit nombre a déjà fait l'objet de recherches, tel que CH_3TiCl_3 [(3), (4)] et CH_3 Ti (O iso-Pr)$_3$ [(5), (6)], par exemple, mais à notre connaissance, les quelques travaux antérieurs portant sur la RMN de composés de ce type concernent essentiellement leurs réactions d'échange avec les composés de l'aluminium (7).

Pour notre part, nous avons pensé qu'il serait intéressant de rechercher quelle pourrait être l'influence, sur le déplacement chimique des protons de Ti—CH_3, de la nature des autres groupements fixés au titane et s'il est possible de faire apparaître une corrélation entre la valeur de ce déplacement chimique et la nature et la réactivité de la liaison Ti—C. Pour cela, nous avons préparé les composés de formule CH_3TiX_3 ou CH_3TiX_2X' où X et X' peuvent être un groupe alcoxy OR (avec R = éthyle, iso-propyle ou tert-butyle), un atome de chlore ou enfin un radical π-cyclopentadiényle. Nous avons mesuré les déplacements chimiques des protons de ces molécules et nous les avons comparés lorsque ce fut possible, avec les données de la littérature. En outre, quelques expériences portant sur la réaction de fixation de l'oxygène gazeux conduisant à la formation de CH_3OTiX_3, ont été effectuées et permettent d'avoir une première idée de la réactivité de la liaison Ti—C dans ces édifices.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE : RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Les déplacements chimiques δ des groupes méthyle liés au titane ont été mesurés ainsi que ceux, désignés par H_α et H_β, des protons situés en α et β dans les groupements OR et NEt_2.

TABLEAU I

CH_3TiX_3	CH_3-Ti	H_α	H_β
X = Cl (11)	2,70	–	–
X = OEt	0,65	4,41	1,29
X = O iso-Pr	0,57	4,75	1,35
X = O tert-Bu	0,50	–	1,35
X = NEt_2 (8)	0,43	3,71	1,25

Dans le tableau I, nous avons rassemblé les valeurs obtenues pour les composés CH_3TiX_3 que nous avons préparés (avec X = Cl, OEt, O iso-Pr, O tert-Bu) et qui sont rapprochées à titre de comparaison de celle obtenue par Burger ([8]) dans le cas où $X = NEt_2$. Dans le tableau II, sont groupées les valeurs des déplacements chimiques des protons des composés $CH_3TiX(O\ iso\text{-}Pr)_2$ avec X = Cl, O iso-Pr, C_5H_5. A titre de comparaison, nous avons également rassemblé dans ce tableau les valeurs correspondant à $(C_5H_5)TiCH_3(OEt)_2$ et à $(C_5H_5)_2TiCH_3Cl$, ce dernier composé ayant été étudié par Beachell ([9]).

TABLEAU II

$CH_3TiX(O\ iso\text{-}Pr)_2$	CH_3-Ti	H_α	H_β	C_5H_5
X = Cl...............	0,91	4,97	1,44	–
X = O iso-Pr..........	0,57	4,75	1,35	–
$X = C_5H_5$.............	0,47	4,43	1,12	6,02
$(C_5H_5)TiCH_3(OEt)_2$....	0,48	4,16	1,11	6,04
$(C_5H_5)_2TiCH_3Cl$ ([9]).....	0,68	–	–	6,19

Ce qui apparaît principalement lorsque l'on examine l'ensemble de ces résultats, c'est l'importance des variations de δ_{CH_3-Ti} suivant la nature des coordinats X et X'. Ainsi, pour la série des composés CH_3TiX_3, on observe un blindage progressivement croissant des protons du groupement méthyle lié au titane dans l'ordre suivant :

$$Cl < OEt < O\ iso\text{-}Pr < O\ tert\text{-}Bu < NEt_2.$$

Cet ordre ne peut pas être relié à la composante σ de la liaison Ti–X et plus précisément à son caractère ionique partiel — qui est fonction de l'électronégativité des coordinats — car dans ce cas on devrait obtenir un blindage progressif suivant un ordre différent à savoir : $OR < NR_2 < Cl$. Par contre, le classement établi par voie expérimentale peut se comprendre en faisant intervenir la composante π de la liaison Ti–X. En effet pour la série de composés $CH_3TiX(O\text{-}iso\text{-}Pr)_2$ du tableau II nous observons l'ordre expérimental $Cl < O\ iso\text{-}Pr < C_5H_5$ qui traduit un blindage important dans le cas où $X = \pi\text{-}C_5H_5$ dont le caractère de donneur π est bien établi. Le blindage progressif des protons du groupement méthyle peut alors s'interpréter par un accroissement du pouvoir donneur d'électrons π des coordinats dans l'ordre obtenu expérimentalement.

Il faut y voir l'influence du recouvrement $p_\pi\text{-}d_\pi$ des orbitales *p* du coordinat avec les orbitales *d* libres et de symétrie compatible du titane, recouvrement qui augmente dans l'ordre $Cl < O\ Et < O\ iso\text{-}Pr < O\ ter\text{-}Bu < NEt_2$ et $\pi\text{-}C_5H_5$ sans qu'il soit possible de classer ces deux derniers groupements l'un par rapport à l'autre.

RÉACTIVITÉ AVEC L'OXYGÈNE GAZEUX. — Si l'on suit par spectrographie de RMN l'action de l'oxygène moléculaire sur $CH_3Ti(O\ tert\text{-}Bu)_3$ par exemple, on observe la disparition progressive du pic dû à Ti—CH_3 et l'apparition d'un pic dont l'importance croît corrélativement et qu'on peut attribuer à Ti–OCH_3 ($\delta_{OCH_3} = 4{,}10.10^{-6}$). Le composé ainsi obtenu après disparition complète du pic dû à Ti–CH_3, soumis à l'analyse, vérifie avec précision la formule $CH_3OTi(O\ tert\text{-}Bu)_3$. Notons que Clark ([10]) avait pu observer une réaction comparable dans le cas de complexes hexacoordonnés comportant le groupement Ti–CH_3. En effectuant ce même type d'expérience sur les

autres édifices étudiés, nous avons pu observer que la réaction se fait également dans le cas de CH_3TiCl (O iso-Pr)$_2$. Quant à CH_3TiCl_3, sa sensibilité vis-à-vis de l'oxygène est tellement importante qu'il est nécessaire de prendre des précautions particulières dans la manipulation de ce produit. Par contre, les essais ont été négatifs dans le cas des composés (C_5H_5) $TiCH_3$ (O iso-Pr)$_2$ et (C_5H_5) $TiCH_3$ $(OEt)_2$.

Ainsi, il est apparu que la réaction d'insertion d'un atome d'oxygène qui transforme $Ti-CH_3$ en $Ti-O-CH_3$ ne semble pouvoir s'effectuer que dans le cas des composés pour lesquels δ_{CH_3-Ti} présente une valeur suffisamment élevée (égale ou supérieure à 0,50) et il semble donc d'après ces premiers essais que l'on puisse, en faisant varier l'environnement chimique de l'atome de titane, agir sur la réactivité de la liaison titane-carbone et prévoir l'importance de cette réactivité par la mesure des déplacements chimiques des protons du groupement méthyle lié au titane.

Partie expérimentale. — Les composés $CH_3Ti\,(OR)_3$ ont été préparés, soit par action de CH_3MgI sur $Ti\,(OR)_4$, soit par action de CH_3Li sur $TiCl\,(OR)_3$. Les composés $C_5H_5TiCH_3\,(OR)_2$ ont été obtenus par action de CH_3MgI sur $C_5H_5Ti\,(OR)_3$.

La synthèse de CH_3TiCl (O iso-Pr)$_2$ se fait par action du chlorure d'acétyle sur CH_3Ti (O iso-Pr)$_3$.

Les produits obtenus ont été soumis à l'analyse et les erreurs relatives n'excèdent, en aucun cas, 1,5 %.

Les mesures de RMN ont été effectuées sur des solutions dans CCl_4; les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million, le tétraméthylsilane étant utilisé comme référence interne.

Les réactions avec l'oxygène ont été réalisées en faisant barboter un courant de ce gaz, purifié et desséché, sur les produits purs ou en solution dans CCl_4, à température ordinaire et pendant une durée variant entre quelques minutes et quelques heures.

(*) Séance du 17 avril 1974.

(1) L. F. Borisova, E. A. Fushman, E. I. Vizen et N. M. Chirkov, *Europ. Polym. Journal*, 9, 1973, p. 953.
(2) B. Giannini, U. Zucchini et E. Albizzati, *Polymers letters*, 8, 1970, p. 405.
(3) K. H. Thiele, *Pure and Appl. Chem.*, 30, 1972, p. 575.
(4) C. Beermann et H. Bestian, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 618.
(5) K. Clauss, *Liebigs Ann. Chem.*, 711, 1968, p. 19.
(6) C. Dijkgraaf et J. P. G. Rousseau, *Spectrochim. Acta*, 25, 1969, p. 1455.
(7) A. S. Khachaturov, L. S. Bresler et I. Ya. Poddubnyi, *J. Organomet. Chem.*, 42, 1972, C 18.
(8) H. Burger et H. J. Nesse, *J. Organomet. Chem.*, 20, 1969, p. 129.
(9) H. C. Beachell et S. A. Butter, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 1133.
(10) R. J. H. Clark et A. J. Mac Alees, *J. Chem. Soc.*, (A), 1972, p. 640.
(11) M. Basso-Bert et J. L. Pellegatta, Communication personnelle.

Laboratoire de Chimie de coordination du C. N. R. S.,
B. P. n° 4142,
31030 *Toulouse-Cedex*.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur le nombre des glissements qui interviennent dans la déformation plastique homogène d'un cristal métallique.* Note (*) de M. **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Suivant von Mises, la déformation plastique homogène d'un monocristal métallique met en jeu, dans le cas général, 5 systèmes de glissement au moins. Il en faut en réalité 8. La différence est due au fait que, dans un monocristal, le glissement homogène n'est pas une déformation pure.

Si l'on fait abstraction des phénomènes de microplasticité, la déformation plastique d'un monocristal métallique fait intervenir un ou plusieurs glissements dont chacun d'eux est défini par une direction et un plan de glissement. C'est ainsi que, par exemple, dans un cristal de structure cubique à faces centrées, la direction et le plan de glissement sont toujours de types $\langle 011 \rangle$ et $\{ 111 \}$ respectivement, ce qui représente au total 12 systèmes de glissement (3 directions $\langle 011 \rangle$ dans chacun des 4 plans $\{ 111 \}$).

Lorsqu'un cristal est le siège d'une déformation plastique homogène, par exemple à l'intérieur d'un agrégat polycristallin, il est possible que cette déformation s'effectue par glissement sur un seul système. Cependant, lorsque la déformation homogène est imposée, plusieurs systèmes de glissement doivent entrer en jeu. Suivant une régle due à von Mises ([1]) et largement utilisée dans la suite [([2]), ([3]), ([4])] le nombre minimal de systèmes à faire intervenir dans le cas général serait de 5 : or cette règle est erronée, le nombre correct étant de 8 en réalité ([5]).

Le raisonnement de von Mises consiste à ne prendre en considération que les « déformations pures » correspondant soit à la déformation imposée soit aux divers systèmes de glissement du monocristal. Or la matrice d'une déformation pure est symétrique et peut s'écrire en général :

$$(1)\qquad \begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{32} \end{vmatrix},$$

avec

$$(2)\qquad \varepsilon_{11}+\varepsilon_{22}+\varepsilon_{33}=0.$$

Du fait de la relation $\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22}+\varepsilon_{33}=0$, 5 seulement des 6 termes ε_{ij} sont indépendants : d'où la règle de von Mises.

En fait quelle que soit la forme de la matrice traduisant la déformation imposée, la déformation plastique homogène d'un monocristal suivant un système de glissement déterminé n'est pas une « déformation pure » et la matrice correspondante n'est pas symétrique.

Considérons par exemple le glissement défini par la direction **G** (g_x, g_y, g_z) et le plan P de normale N (p_x, p_y, p_z) (*fig.* 1). On a d'abord

$$(3)\qquad \mathbf{G}.\mathrm{N}=0 \quad \text{soit} \quad g_x p_x+g_y p_y+g_z p_z=0.$$

D'une manière générale, un point quelconque A (x, y, z) se déplace parallèlement à **G** d'une quantité

$$\text{AA}' = ad, \tag{4}$$

proportionnelle à sa cote d par rapport au plan P. Le paramètre a définit l'intensité de la déformation du cristal.

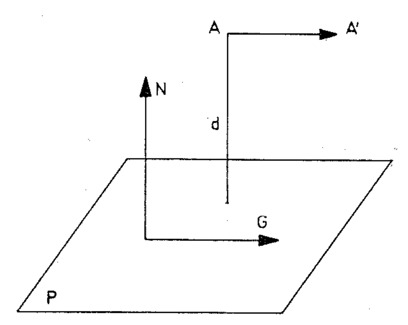


Fig. 1. — Schéma de la déformation par glissement dans la direction **G**, parallèlement au plan P.

Comme

$$d = \frac{p_x x + p_y y + p_z z}{\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}}, \tag{5}$$

Le vecteur **AA**′ a pour coordonnées :

$$x_{\text{AA}'} = a \frac{g_x p_x x + g_x p_y y + g_x p_z z}{\sqrt{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}},$$

$$y_{\text{AA}'} = a \frac{g_y p_x x + g_y p_y y + g_y p_z z}{\sqrt{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}},$$

$$z_{\text{AA}'} = a \frac{g_z p_x x + g_z p_y y + g_z p_z z}{\sqrt{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}}.$$

On en déduit aisément la matrice $\overline{\overline{\text{G}}}$ de la déformation

$$\overline{\overline{\text{G}}} = \frac{a}{\sqrt{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}\sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}} \begin{vmatrix} g_x p_x & g_x p_y & g_x p_z \\ g_y p_x & g_y p_y & g_y p_z \\ g_z p_x & g_z p_y & g_z p_z \end{vmatrix}. \tag{6}$$

Comme il convient pour toute déformation plastique, la trace de la matrice $\overline{\overline{\text{G}}}$ est nulle puisque, suivant (3) :

$$g_x p_x + g_y p_y + g_z p_z = 0.$$

Il est clair que $\overline{\overline{\text{G}}}$ n'est pas symétrique et que par suite de la relation (3), 8 de ses 9 termes sont linéairement indépendants.

Dans ces conditions, considérons la matrice $\overline{\overline{D}}$, symétrique ou non, d'une déformation plastique quelconque.

Si l'on désigne :

– par $\overline{\overline{G}}_i$ une matrice analogue à (6);

– par α_i un coefficient convenable à déterminer;

la relation

$$\overline{\overline{D}} = \sum_i \alpha_i \overline{\overline{G}}_i$$

ne pourra être satisfaite, en général, que si l'on fait intervenir au moins 8 matrices $\overline{\overline{G}}_i$ linéairement indépendantes.

Pour donner une idée plus concrète des conséquences du raisonnement de von Mises, considérons dans la figure 2 le carré OABC auquel on fait subir successivement deux déformations infinitésimales définies comme suit (toute la théorie de la déformation platique n'utilise en fait que des déformations infinitésimales) :

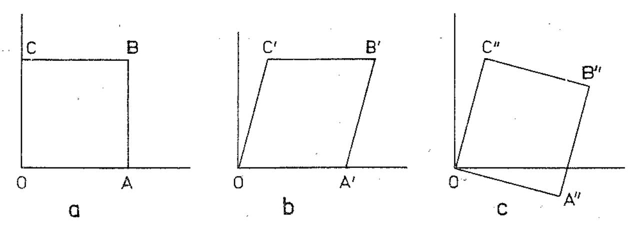


Fig. 2. — Rotation de ABCD obtenue par la combinaison de deux déformations par glissement.

– La première est un glissement parallèle à OA qui transforme OABC en OA′ B′ C′ (*fig.* 2 *b*).

– La seconde est un glissement parallèle à OC (ou OC′) qui transforme OA′ B′ C′ en un carré OA″ B″ C″ (*fig.* 2 *c*).

Suivant le raisonnement de von Mises, le fait qu'entre l'état 1 caractérisé par la figure 2 *a* et l'état 2 représenté par la figure 2 *c*, il n'y a pas de « déformation pure » suffirait pour affirmer que la transformation n'a mis en jeu aucun glissement : le processus utilisé prouve à l'évidence que cette conclusion est erronée.

Nous nous proposons de préciser dans une prochaine Note certaines conséquences de la rectification présentée ci-dessus et d'étudier, ultérieurement, la nature des contraintes impliquées dans une déformation imposée.

(*) Séance du 22 avril 1974.

(1) R. von Mises, *Z. Angew. Math. Mech.*, 8, 1928, p. 161.
(2) G. I. Taylor, *J. Inst. Met.*, 62, 1938, p. 307.
(3) B. Jaoul, *Étude de la plasticité et application aux métaux*, Dunod, Paris, 1965.
(4) P. Coulomb, *Les textures dans les métaux de réseau cubique*, Dunod, Paris, 1972.
(5) C. Goux, 2e *Colloque Métallique et Mécanique de Tarbes*, 1974 (à paraître).
(6) J. Mandel, *Sci. Techn. Armement*, 47, 1973, p. 117.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 *bis, cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne-Cedex.*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude des ruptures de trichites de cuivre et de fer*. Note (*) de MM. **Nguyen Manh Hoat**, **Roger Cozic**, **Maurice Leroy** et Mlle **Suzanne Offret**, transmise par M. Louis Néel.

L'observation des faciès de rupture, par microscopie électronique à balayage, a permis de déterminer les directions cristallographiques des lignes de rupture des trichites de cuivre et de fer. On montre que les trichites de direction de croissance [1 1 1] se rompent de manière ductile par striction avec des lignes de rupture de direction [1 1 $\bar{2}$] pour le cuivre et [1 $\bar{1}$ 0] pour le fer.

Nous avons tractionné à l'ambiante des trichites de cuivre et de fer obtenues par réduction des halogénures métalliques correspondants ([1]). Les trichites obtenues ont un diamètre voisin d'une vingtaine de microns et une longueur proche du centimètre.

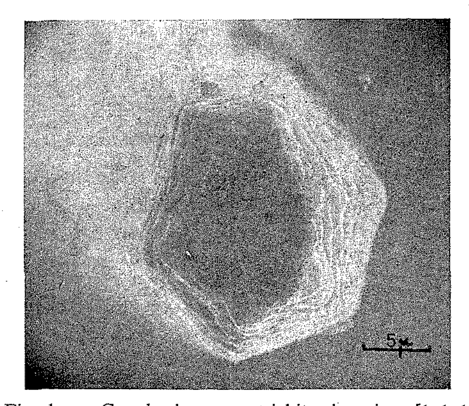


Fig. 1. — Cupule dans une trichite de cuivre [1 1 1].

Leur perfection et leurs orientations ont été étudiées par la méthode de Kossel ([2]). Le pourcentage obtenu des directions cristallographiques de l'axe de croissance est donné dans le tableau suivant :

TABLEAU

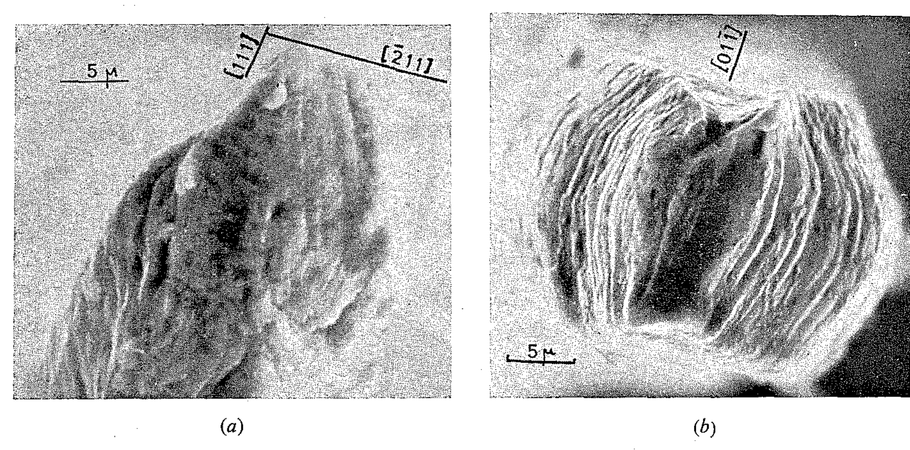
Direction de croissance	[100]	[110]	[111]
Cuivre (%)	~ 15	20	65*
Fer (%)	65	non observé	40*

Les trichites d'orientation les plus probables (* dans le tableau) sont tractionnées à une vitesse de déformation de 10^{-2} s^{-1} jusqu'à la rupture.

Le faciès microfractographique des ruptures est ensuite examiné en microscopie électronique à balayage.

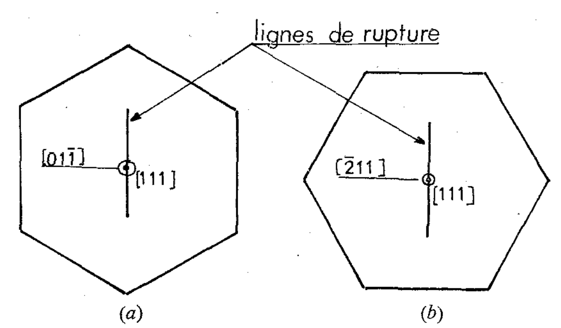
RÉSULTATS. — Nous pensons que la croissance des trichites s'est effectuée sans impuretés notables car l'observation de cupules est très rare (*fig.* 1).

La striction est importante (voisine de 100 %) et le faciès de rupture est réduit à une ligne de direction cristallographique bien définie (*fig.* 2).



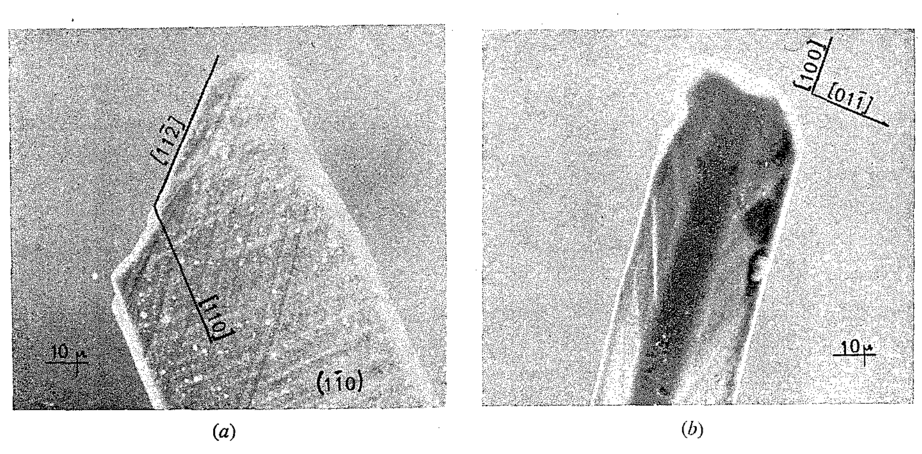
(*a*) (*b*)

Fig. 2. — Faciès de rupture, trichites d'axes [1 1 1].
(*a*) cuivre; (*b*) fer.



(*a*) (*b*)

Fig. 3. — Schémas montrant l'aspect des lignes de rupture du cuivre (*a*) et du fer (*b*).



(*a*) (*b*)

Fig. 4. — Faciès de rupture des trichites de cuivre d'axe [1 1 0] (*a*) et de fer d'axe [1 0 0] (*b*).

a. Les figures 3 montrent les différentes morphologies de la rupture des trichites de cuivre et de fer d'axe [1 1 1]. Dans le cas du cuivre, la ligne de rupture est contenue dans un plan de type $(0\ 1\ \bar{1})$ et elle est parallèle à une direction $[\bar{2}\ 1\ 1]$.

Par contre, pour le fer, cette ligne contenue dans un plan de type $(\bar{2}\ 1\ 1)$ est parallèle à une direction $[0\ 1\ \bar{1}]$.

b. Pour les trichites de cuivre et de fer, d'axes [1 1 0] et [1 0 0] on observe les mêmes directions $[\bar{2}\ 1\ 1]$ et $[0\ 1\ \bar{1}]$ des lignes de rupture (*fig*. 4), avec apparition d'une forte densité de lignes de glissement correspondant aux traces des plans (1 1 1).

En conclusion. — On a montré que les trichites de fer et de cuivre de directions de croissance les plus probables se rompent de manière ductile par striction avec des lignes de rupture de direction de type $[1\ 1\ \bar{2}]$ pour le cuivre et $[1\ \bar{1}\ 0]$ pour le fer.

(*) Séance du 8 avril 1974.

(1) S. S. BRENNER, *Acta. Metal.*, 4, 1956, p. 62-74.
(2) R. COZIC, M. H. NGUYEN et S. OFFRET, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1423.

École Nationale Supérieure de Mécanique,
Laboratoire de Physique du Métal,
3, *rue du Maréchal-Joffre,*
Nantes.

CHIMIE DE LA COORDINATION. — *Complexes binucléaires cyanés fer-ruthénium à pont cyanogène.* Note (*) de M. **Guy Emschwiller** et Mme **Claude Friedrich**, transmise par M. Georges Champetier.

Des μ-cyano-décacyanoferrate (II ou III)-ruthénate (II) sont obtenus par action d'un aquopentacyanoferrate sur l'hexacyanoruthénate (II) en excès. Le μ-cyanodécacyanoferrate (III) ruthénate (II) possède une forte bande d'absorption dont le maximum est à 805 nm. La réaction est pratiquement totale. Le comportement du di-μ-cyano-octacyanodiferrate a été examiné, ainsi que l'influence de l'addition de chlorure de sodium.

Il a été montré que des complexes binucléaires cyanés peuvent être obtenus par action d'un aquopentacyanoferrate sur l'hexacyanocobaltate (III); les atomes de fer et de cobalt y sont liés par un pont cyanogène ([1]). Des complexes analogues résultent de l'action d'un aquopentacyanoferrate sur l'hexacyanoruthénate (II).

Quand on met en présence de l'aquopentacyanoferrate en solution aqueuse étendue et de l'hexacyanoruthénate (II) en grand excès, la réaction se produit dès 0°C, la formation du complexe binucléaire se manifestant aussitôt par l'apparition d'une bande d'absorption nouvelle. La nouvelle bande est relativement faible dans le cas de l'aquopentacyanoferrate (II), avec un maximum vers 380 nm; elle est intense et large dans le cas de l'aquopentacyanoferrate (III) et le maximum en est situé vers 805 nm. On doit alors invoquer la production du complexe μ-cyano-décacyanoferrate (III)-ruthénate (II) :

$$(NC)_5-Ru(II)-CN-Fe(III)-(CN)_5^{6-}.$$

Son spectre d'absorption est à rapprocher de celui qu'on observe dans le cas des complexes binucléaires dans lesquels l'un des atomes de fer est ferreux et l'autre ferrique. Ils possèdent une très forte bande d'absorption dont le maximum est situé dans l'infrarouge vers 1 280 nm, ainsi que cela a déjà été signalé pour le complexe à deux ponts cyanogène ([2]), et comme cela se retrouve pour le complexe à un pont cyanogène.

Pour l'étude quantitative des spectres d'absorption, il a été fait appel à une méthode comparable à celle mentionnée à propos des complexes binucléaires fer-cobalt ([1]), mais on se trouve ici dans le cas où deux réactifs A et B sont transparents dans le domaine spectral où leur produit de combinaison AB absorbe seul ([3]). Si B est présent en grand excès, on établit la relation suivante :

$$\frac{c_A^0}{E} = \frac{1}{\varepsilon_{AB}} + \frac{1}{K\,\varepsilon_{AB}}\,\frac{1}{c_B^0}$$

dans laquelle c_A^0 et c_B^0 sont respectivement les molarités initiales de A et de B, E l'extinction (absorbance) de la solution finale à l'équilibre, pour une radiation de longueur d'onde déterminée, ε_{AB} le coefficient d'extinction (absorptivité) du complexe binucléaire AB pour cette même longueur d'onde, et K la constante d'équilibre $c_{AB}/c_A \cdot c_B$, c_A, c_B, et c_{AB} étant les molarités des constituants à l'équilibre.

Si l'on expérimente en faisant varier c_B^0, à c_A^0 constant, et si l'on représente graphiquement c_A^0/E et fonction de $1/c_B^0$, on doit obtenir une droite dont l'ordonnée à l'origine permet de calculer la valeur de ε_{AB}, et la pente celle de la constante d'équilibre. En fait, les valeurs ainsi calculées pour K sont si grandes que la réaction de combinaison peut être considérée pratiquement comme complète; tel est le cas si l'on met en présence de l'aquopentacyanoferrate (III) (réactif A) de concentration comprise entre $2{,}5.10^{-4}$ et 10^{-3} M, et de l'hexacyanoruthénate (II) (réactif B) de concentration variant entre $2{,}5.10^{-3}$ et $2{,}5.10^{-2}$ M. La relation ci-dessus se ramène alors tout simplement à $\varepsilon_{AB} = E/c_A^0$. Voici les valeurs ainsi atteintes pour les coefficients d'extinction du complexe binucléaire :

Longueur d'onde (en nm)...........	550	600	650	700	750	780	790	800	805
ε_{AB} (en $cm^{-1}.mol^{-1}$)..............	280	780	1 608	2 580	3 416	3 688	3 736	3 760	3 768
Longueur d'onde (en nm)...........	810	820	850	900	950	1 000	1 050	1 100	
ε_{AB} (en $cm^{-1}.mol^{-1}$)..............	3 760	3 752	3 580	3 040	2 020	1 712	1 200	820	

La cinétique de la réaction a été suivie aux températures de 0 et 10°C, en milieu tamponné au pH 5, 9. La réaction est pratiquement achevée en 72 h à 0°C, en 24 h à 10°C. Pour une concentration de l'aquopentacyanoferrate (III) de $2{,}5.10^{-4}$ M et une concentration de l'hexacyanoruthénate (II) de $2{,}5.10^{-2}$ M, les valeurs des constantes de vitesse ont été trouvées respectivement égales à 0,132 $mn^{-1}.mol^{-1}$ à 0°C et 0,515 $mn^{-1}.mol^{-1}$ à 10°C; on en déduit une énergie d'activation de l'ordre de 20 700 calories par unité molaire.

Comportement du di-μ-cyano-octacyanodiferrate. — Dans l'étude qui précède de l'action de l'hexacyanoruthénate (II), comme dans celle de l'action de l'hexacyanocobaltate (III) ([1]), les solutions d'aquopentacyanoferrates utilisées étaient pratiquement exemptes du complexe binucléaire qui leur correspond, savoir le di-μ-cyano-octacyanodiferrate; à cette fin, les solutions avaient été traitées ainsi qu'il a été indiqué antérieurement ([4]). Les essais ont été repris avec des solutions renfermant tout à la fois de l'aquopentacyanoferrate et du di-μ-cyano-octacyanodiferrate, telles qu'on les obtient par dissolution des produits obtenus suivant la méthode d'Hofmann ([5]). Notre technique opératoire est maintenant telle que nous réussissons à obtenir des produits contenant jusqu'à 85 % de complexe binucléaire, les concentrations étant rapportées à l'unité molaire $Fe(CN)_5$.

Ainsi qu'il est normal, le di-μ-cyano-octacyanodiferrate, à l'inverse de l'aquopentacyanoferrate, ne réagit pas sur l'hexacyanoruthénate, ni non plus sur les hexacyanoferrate et hexacyanocobaltate. Cependant, sa présence est susceptible d'apporter des troubles dans les réactions. C'est ainsi que, si l'on fait réagir l'hexacyanoruthénate (II) sur des solutions d'aquopentacyanoferrate (III) renfermant du complexe binucléaire correspondant, on n'observe aucune réaction si la teneur de la solution du produit d'Hofmann en complexe binucléaire dépasse 25 %, les concentrations étant ici encore rapportées à l'unité molaire $Fe(CN)_5$; pour des teneurs en complexe binucléaire inférieures à 25 %, la vitesse de la réaction de l'aquopentacyanoferrate va rapidement croissant au fur et à mesure que la teneur en di-μ-cyano-octacyanodiferrate diminue. Ainsi la présence de ce complexe binucléaire vient s'opposer à la réaction de l'aquopentacyanoferrate, exerçant comme une action désactivante.

Les résultats apparaissent un peu différents quand on fait réagir l'aquopentacyanoferrate (III) soit sur l'hexacyanoferrate (III) soit sur l'hexacyanocobaltate (III), en présence de di-μ-cyano-octacyanodiferrate. Aucune réaction ne s'observe si la teneur de la solution du produit d'Hofmann en complexe binucléaire dépasse 80 %; en deçà, les vitesses de réaction croissent de façon sensiblement linéaire avec les teneurs en aquopentacyanoferrate (III).

L'action désactivante du complexe binucléaire est peut-être de nature à justifier dans une certaine mesure des anomalies constatées au cours des études cinétiques des réactions de l'aquopentacyanoferrate (III) sur les hexacyanoferrate, cobaltate ou ruthénate. La « constante de vitesse » se maintient constante plus ou moins longtemps, puis tend à décroître au-delà d'un certain temps de réaction. On peut se demander si les complexes binucléaires formés à un pont cyanogène ne seraient pas susceptibles d'exercer eux aussi une action désactivante, tout comme le complexe binucléaire di-μ-cyano-octacyanodiferrate à deux ponts cyanogène.

INFLUENCE DE L'ADDITION DE CHLORURE DE SODIUM. — Une autre apparente anomalie est encore à signaler : si les réactions apparaissent bien d'ordre un par rapport à l'aquopentacyanoferrate, il n'en pas toujours de même pour l'ordre par rapport au réactif qui lui est opposé en grand excès. C'est ainsi que, dans le cas de l'hexacyanoruthénate (II), on peut calculer des constantes de vitesse qui soient à peu près proportionnelles à sa concentration, c'est-à-dire que la réaction de formation du complexe binucléaire apparaîtrait en fait d'ordre deux par rapport à l'hexacyanoruthénate. L'effet est nettement moins marqué pour l'hexacyanocobaltate (III), moins encore avec l'hexacyanoferrate (III), ainsi qu'il résulte de l'examen des résultats numériques rapportés dans le tableau ci-dessous.

Il est vraisemblable qu'un effet de sel doive être incriminé, c'est-à-dire le fait que les constantes de vitesse soient rapportées aux concentrations et non aux activités. Aussi bien les résultats sont-ils profondément modifiés quand les expériences sont reprises dans les mêmes conditions, mais en présence de chlorure de sodium 2 M. Les expériences ci-dessous relatées ont toutes été effectuées sur des solutions d'aquopentacyanoferrate (III) de molarité $2,5.10^{-4}$, tamponnées au pH 5,9, avec des concentrations de composé hexacyané *n* fois plus grandes, *n* pouvant être égal à 100, 40 ou 10.

		Constantes de vitesse $mn^{-1}.mol^{-1}$	
	n	sans NaCl	avec NaCl
Hexacyanoruthénate (II) (10°C)	100	0,512	0,86
	40	0,17	0,50
	10	0,049	0,29
Hexacyanocobaltate (III) (0°C)	100	0,066	0,133
	40	0,041	0,148
	10	0,104	0,134
Hexacyanoferrate (III) (30°C)	100	0,017	0,025
	40	0,017	0,041
	10	0,025	0,11

Il est manifeste que la présence du chlorure de sodium a pour effet d'accélérer les réactions.

On peut observer aussi une influence sur les valeurs des constantes d'équilibre; c'est ainsi que, dans le cas de la réaction de l'aquopentacyanoferrate (III) sur l'hexacyanocobaltate (III), la constante d'équilibre peut être multipliée par 5 par addition de chlorure de sodium 2 M.

(*) Séance du 17 avril 1974.

([1]) G. EMSCHWILLER et C. FRIEDRICH, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1271.
([2]) G. EMSCHWILLER et C. K. JÖRGENSEN, *Chemical Physics Letters*, 5, 1970, p. 561.
([3]) J. C. JUNGERS et L. SAJUS, *L'analyse cinétique de la transformation chimique*, Publication de l'Institut Français du Pétrole, Collection « Science et technique du Pétrole », 2, n° 9, 1968, p. 883-884.
([4]) G. EMSCHWILLER, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 281.
([5]) K. A. HOFMANN, *Liebigs Ann.*, 312, 1900, p. 1.

Laboratoire de Chimie physique,
École supérieure
de Physique et de Chimie,
10, *rue Vauquelin,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des quasi-binaires* KF, 4 H_2O-KOH, 4 H_2O *et* KF-KOH, H_2O *du système ternaire* H_2O-KOH-KF. Note (*) de M. **Jean-Jacques Counioux**, transmise par M. Georges Champetier.

Dans le système ternaire H_2O-KOH-KF, deux quasi-binaires se manifestent : KF, 4 H_2O-KOH, 4 H_2O et KF-KOH, H_2O. Le diagramme des équilibres liquide-solide du premier est tracé en totalité. Le second est étudié sous pression jusqu'à 400°C.

Le liquidus de KF, 4 H_2O s'étend dans un large domaine de concentration. La solution est régulière et une expression analytique du facteur d'activité est établie. De plus, le calcul donne une enthalpie de fusion de cet hydrate qui coïncide avec la valeur expérimentale, établissant ainsi la stœchiométrie du solide.

L'étude du système ternaire H_2O-KOH-KF réalisée jusqu'à 160°C [(1), (2)] montre que deux quasi-binaires se manifestent : le premier KF, 4 H_2O-KOH, 4 H_2O entre les tétrahydrates, le second entre le fluorure de potassium anhydre et le monohydrate de l'hydroxyde de potassium, dans un domaine de solutions très concentrées.

Les systèmes sont étudiés par mesure de solubilité et par analyse thermique. Dans le quasi-binaire KF-KOH, H_2O, les échantillons à analyser, qui font intervenir des équilibres à haute température, sont soumis à l'analyse thermique sous pression : le mélange est contenu dans une cupule de « téflon » et l'ensemble est placé dans un tube en « inconel » puis comprimé au moyen d'un piston solidaire d'un vérin pneumatique. Le volume de la phase vapeur est ainsi rendu négligeable. Pour chaque mélange, la courbe d'échauffement est établie sous différentes pressions et les températures des accidents thermiques sont extrapolées jusqu'à la pression atmosphérique.

Les diagrammes sont représentés dans les figures 1 et 2. Ils ne font pas apparaître d'espèces intermédiaires.

Dans le système KF-KOH, H_2O, le liquidus relatif au fluorure de potassium anhydre n'a pu être prolongé au-delà de 400°C. En effet, la pression de vapeur du mélange devient importante, il se produit un fluage des cupules de « téflon » et, pour assurer l'étanchéité, le remplacement de ces cupules par un joint auto-serreur du type Bridgman (3) ne s'est pas révélé satisfaisant. Les coordonnées de l'eutectique, sous une atmosphère, sont : 146, 9°C; 6, 8 g % de KF; 70, 5 g % de KOH, soit 93, 2 g % de KOH, H_2O.

L'élévation de la température de fusion est proportionnelle à l'augmentation de pression dans tout le domaine étudié : le rapport $\Delta T/\Delta P$ a pour valeur 0, 106 deg. bar^{-1}.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système KF, 4 H_2O-KOH, 4 H_2O est obtenu en totalité. Les coordonnées du point eutectique sont les suivantes : — 35, 4°C; 5, 4 g % de KF; 38, 4 g % de KOH, soit 87, 7 g % de KOH, 4 H_2O.

Le domaine d'existence de KF, 4 H_2O est très étendu. Il est possible d'établir l'équation de la courbe du liquidus correspondant à cette phase (5). Dans l'hypothèse où le fluorure de potassium est totalement dissocié en phase liquide, elle s'écrit :

$$\mathrm{Log}(1-x)+6\,\mathrm{Log}\frac{\Gamma}{\Gamma_f}=\frac{\Delta H_f}{R}\left(\frac{1}{T_f}-\frac{1}{T}\right),$$

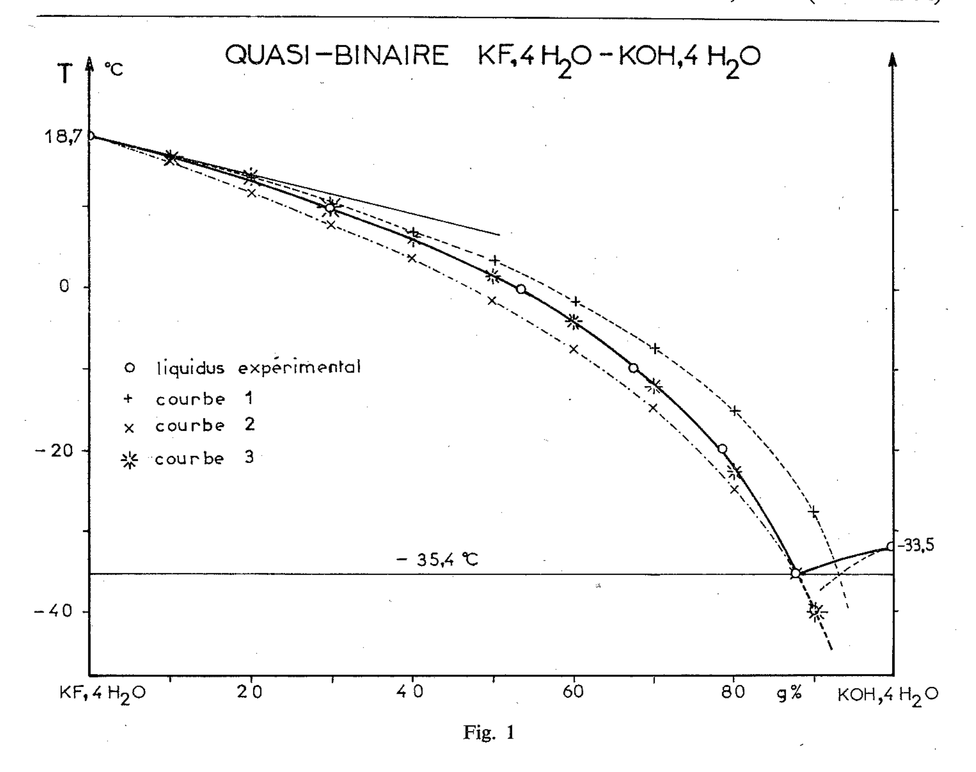


Fig. 1

où x représente la fraction molaire de KOH, 4 H_2O dans le mélange, T_f la température de fusion de KF, 4 H_2O pur (291,8 K), ΔH_f l'enthalpie molaire de fusion de KF, 4 H_2O. Γ correspond à un facteur d'activité moyen défini par

$$\Gamma^6 = \gamma_K \gamma_F \gamma_{H_2O}^4.$$

Quand $x \to 0$, $\Gamma/\Gamma_f \to 1$ et la pente limite de la courbe exprimant Log $(1 - x)$ en fonction de $1/T$ permet le calcul de l'enthalpie de fusion (et dissociation) de l'hydrate, soit

$$\Delta H_f = 7,1 \pm 0,2 \,\text{kcal.mole}^{-1}.$$

Une détermination directe ([4]), au calorimètre à chute, donne $7,2 \pm 0,6$ kcal.mole^{-1}. La concordance des résultats expérimentaux et du calcul établit la stœchiométrie du solide.

Le calcul de Γ/Γ_f montre que l'écart à l'idéalité est faible mais non négligeable. La courbe de liquidus a été calculée à partir de la formule précédente en donnant à Log Γ différentes expressions. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 1.

La courbe 1 correspond à l'hypothèse où Log Γ est indépendant de la pression et de la température.

La courbe 2 s'obtient en prenant T Log Γ = Cte et en imposant à la courbe de passer par le point eutectique.

La courbe 3 correspond à une solution régulière pour laquelle

$$T \operatorname{Log} \gamma_F = a x^2,$$
$$T \operatorname{Log} \gamma_{OH} = b(1-x)^2,$$

ce qui conduit à

$$\operatorname{Log} \Gamma = \frac{A x^2 + B x^3}{T},$$

a, *b*, et A et B étant des constantes.

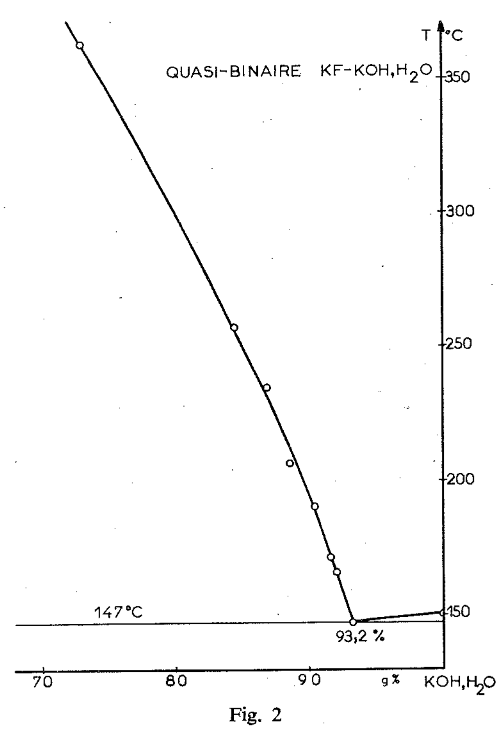


Fig. 2

Si l'on impose à la courbe de passer par l'eutectique et le point de coordonnées (0°C; 20, 7 g % de KF; 23, 5 g % de KOH, soit 53, 6 g % de KOH, 4 H_2O), on obtient : A = 28, 6 K et B = 74 ,3 K. Le liquidus calculé est alors pratiquement confondu avec la courbe expérimentale.

En conclusion, les deux quasi-binaires du système H_2O-KOH-KF qui se situent dans des domaines de température et de concentration très différents, présentent la même allure, caractérisée par un eutectique dont la composition est faible en fluorure.

Le liquidus de KF anhydre est défini dans un domaine trop limité pour pouvoir faire l'objet d'une exploitation théorique. En revanche, les résultats expérimentaux permettent d'établir la stœchiométrie de KF, 4 H_2O et de confirmer son enthalpie de fusion; enfin, la solution obtenue est régulière et une équation du liquidus correspondant est proposée.

(*) Séance du 17 avril 1974.

([1]) R. Cohen-Adad et J.-J. Counioux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3529.
([2]) J.-J. Counioux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 2800.
([3]) P. W. Bridgman, *The Physics of high Pressure*, G. Bell and Sons, London, 1958.
([4]) J.-J. Counioux, *Thèse*, Lyon, 1969.
([5]) R. Cohen-Adad, M. T. Saugier et J. Said, *Rev. Chim. min.*, 10, 1973, p. 631-642.

Laboratoire de Physico-Chimie minérale II,
associé au C. N. R. S. n° 116,
Université Claude-Bernard, Lyon I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69100 *Villeurbanne.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Stabilité thermique de l'oxynitrure de silicium en atmosphère inerte.* Note (*) de MM. **Pierre Lortholary** et **Michel Billy**, présentée par M. Paul Laffitte.

La dégradation de l'oxynitrure Si_2N_2O au-delà de 1 300°C sous argon

$$3\,Si_2N_2O \rightarrow Si_3N_4 + 3\,SiO + N_2,$$

suit une loi linéaire du temps régie par une diffusion en phase gazeuse. L'oxyde SiO résulte d'une décomposition primaire $2\,Si_2N_2O \rightleftharpoons SiO_2 + Si_3N_4$ suivie d'une réaction entre la silice et le silicium formé par dissociation du nitrure Si_3N_4.

On ne dispose encore que de données éparses sur la stabilité thermique de l'oxynitrure de silicium Si_2N_2O, dont la préparation à l'état pur est relativement récente (1). Marchand et Lang (2), qui l'ont obtenu sous forme amorphe par action de l'ammoniac à 900°C sur de la silice très divisée, mentionnent la formation du nitrure Si_3N_4 au cours de sa dégradation thermique vers 1 300°C. Un tel résultat a été confirmé par nous-mêmes (1)

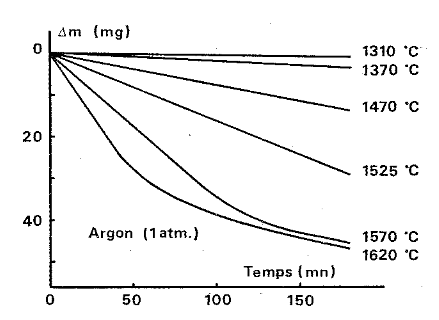


Fig. 1. — Thermogrammes de décomposition de l'oxynitrure Si_2N_20.

puis, tout récemment, par Zabruskova, Guzman et Dmitriev (3). Toutefois l'existence d'abondants sublimats observés lors du traitement thermique de l'oxynitrure à haute température (4) suggère un mécanisme de décomposition complexe que nous nous sommes proposés de définir.

Notre expérimentation a porté sur de l'oxynitrure pulvérulent, de surface spécifique 20 m^2/g et de grosseur de grains inférieure à 20 μ, préparé (1) par nitruration à 1 450°C de mélanges silicium/silice dans un rapport molaire $Si/SiO_2 = 3$.

La décomposition a été suivie par thermogravimétrie, un dispositif de chromatographie en phase gazeuse couplé à la thermobalance permettant l'analyse simultanée des gaz *in situ*. La nature et la composition des phases dans les produits de pyrolyse ont été déterminées par diffractométrie des rayons X.

Les thermogrammes de la figure 1, obtenus en atmosphère inerte d'argon (P = 1 atm) avec des prises d'essai de 80 mg montrent que l'oxynitrure Si_2N_2O est stable jusqu'à 1 300°C dans ces conditions; sa décomposition représentée par la perte de masse Δm

devient très sensible au-delà de 1 550°C. Les isothermes sont toujours constituées par des droites suivies, aux températures les plus élevées, d'un changement de pente qui marque la fin de la décomposition. En effet, il ne subsiste plus alors d'oxynitrure comme l'atteste la composition des résidus à 1 570°C représentée sur la figure 2.

On voit que la thermolyse de l'oxynitrure Si_2N_2O s'accompagne de la formation des deux variétés α et β du nitrure de silicium avec prépondérance de la première. Le processus qui s'établit au-delà de 2 h correspond en fait à une dissociation secondaire du nitrure Si_3N_4 précédemment formé, surtout aux dépens de la forme α qui est la moins stable, avec apparition de silicium élémentaire.

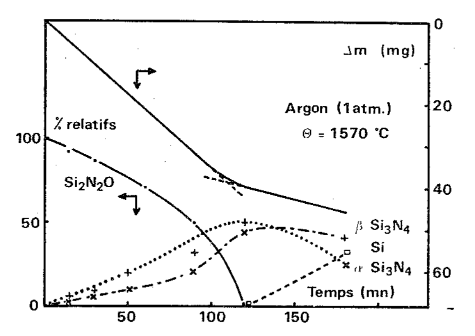


Fig. 2. — Composition des résidus de la thermolyse.

L'analyse chromatographique des gaz libérés indique par ailleurs la seule présence de l'azote. Son dégagement en fonction du temps évolue avec des vitesses différentes pour la décomposition de l'oxynitrure et pour celle du nitrure qui fait suite. Un tel résultat est conforme à l'allure des thermogrammes.

Toutefois, la perte de masse est bien plus importante que celle attribuable au seul départ d'azote et il faut admettre la formation simultanée d'une espèce volatile condensable. De fait, on observe à toute température des sublimats sur la tige de suspension de la nacelle et sur les parois froides du tube laboratoire. Les sublimats étudiés par diffraction des rayons X sont constitués par un mélange de cristobalite α et de silicium mal organisés. De toute évidence, il s'agit là des produits de dismutation du monoxyde de silicium SiO qui doit être tenu pour responsable des entraînements observés.

En définitive, la dégradation thermique de l'oxynitrure procède par formation de nitrure Si_3N_4 et dégagements d'azote et d'oxyde SiO suivant le schéma :

$$x\,Si_2N_2O \;\rightarrow\; y\,Si_3N_4 + z\,SiO + v\,N_2,$$

équation dont les coefficients ne peuvent être évalués directement à partir des thermogrammes en raison des dépôts sur l'équipage de l'électrobalance. Il est possible toutefois de déterminer séparément les pertes de poids relatives à l'azote et au monoxyde de silicium en suspendant au fléau de la balance une série de trois écrans emboitables en molybdène dont la partie médiane contient la nacelle. Le thermogramme indique alors la quantité Δm_1 d'azote libéré tandis que la perte de poids Δm_2 relative à l'oxyde SiO et la perte de poids résultante $\Delta m_3 = \Delta m_1 + \Delta m_2$ se déduisent par pesée des écrans et de la nacelle avant et après l'essai.

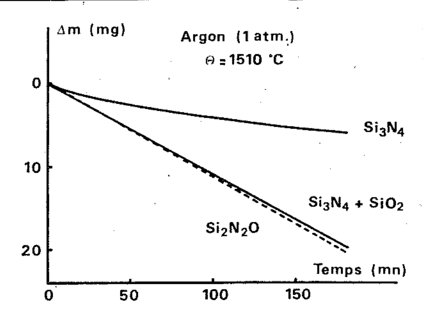


Fig. — 3. — Thermolyse à 1 510°C sous argon d'une même masse (80 mg) d'oxynitrure Si_2N_2O, de nitrure Si_3N_4 et d'un mélange équimolaire $SiO_2 + Si_3N_4$.

L'expérience montre que les rapports $\Delta m_3/\Delta m_1$ (5,77; 5,8; 5,8) et $\Delta m_3/\Delta m_2$ (1,22; 1,22; 1,21) restent constants au cours de la thermolyse de l'oxynitrure. De la résolution du système d'équations :

$$x = 2y + v,$$

$$\frac{\Delta m_3}{\Delta m_1} = \frac{100x - 140y}{28v},$$

$$\frac{\Delta m_3}{\Delta m_2} = \frac{100x - 140y}{44z},$$

on tire : $x = 3{,}04\,v$; $y = 1{,}02\,v$ et $z = 3{,}01\,v$. La réaction de décomposition s'écrit donc :

(I) $$3\,Si_2N_2O \rightarrow Si_3N_4 + 3\,SiO + N_2.$$

Il y a tout lieu de penser que le monoxyde SiO résulte d'une interaction $Si + SiO_2 \rightarrow 2\,SiO$, ce qui implique la formation initiale de silice au cours de la décomposition de l'oxynitrure selon

(II) $$2\,Si_2N_2O \rightarrow SiO_2 + Si_3N_4.$$

Le silicium formé par dissociation du nitrure Si_3N_4 réagirait ensuite avec la silice jusqu'à élimination complète de cette dernière. Un tel mécanisme se trouve justifié par nos observations suivantes :

1° Les oxydes alcalinoterreux, MgO notamment, réagissent sur l'oxynitrure à haute température avec formation de silicate et de nitrure

$$2\,Si_2N_2O + 2\,MgO \rightarrow Mg_2SiO_4 + Si_3N_4.$$

2° La réfractarité de l'oxynitrure en atmosphère d'azote s'accroît (décomposition commençante au-delà de 1 400°C), la présence de l'azote entraînant un recul de l'équilibre de dissociation du nitrure Si_3N_4.

3° La thermolyse d'un mélange équimolaire $SiO_2 + Si_3N_4$ est strictement comparable à celle d'une quantité équivalente d'oxynitrure dans des conditions opératoires identiques (cf. *fig.* 3). Les produits formés, comme la cinétique de la thermolyse, restent les mêmes. Il s'ensuit que le processus régulateur de la réaction (I) est assuré par la dissocia-

tion du nitrure et non par la transformation du type (II). Le régime linéaire observé s'explique enfin par une diffusion limitante des espèces volatiles (N_2, SiO) en phase gazeuse. En effet l'évolution chronométrique de la réaction dépend de la nature de l'atmosphère inerte, la vitesse de décomposition sous hélium étant le double de celle obtenue sous argon.

(*) Séance du 17 avril 1974.

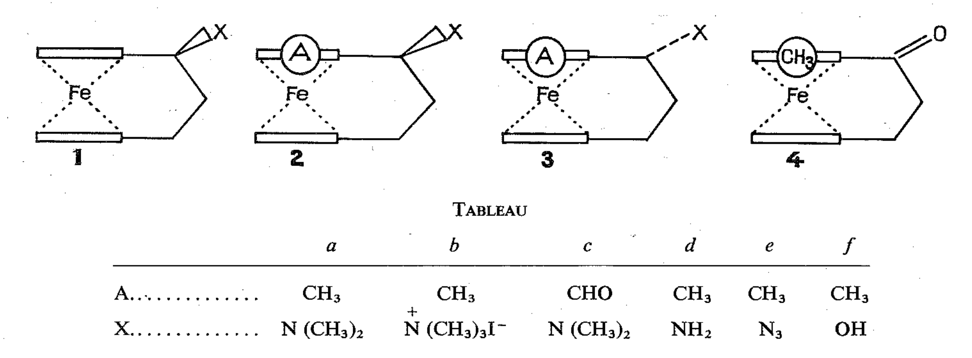
(1) P. Goursat, P. Lortholary et M. Billy, *Rev. Int. Htes Temp. et Réfract.*, 8, 1971, p. 149.
(2) R. Marchand et J. Lang, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 969.
(3) T. N. Zabruskova, I. Ya. Guzman et I. A. Dmitriev, *Ogneupory*, 2, 1972, p. 52.
(4) J. P. Mary, P. Lortholary, P. Goursat et M. Billy, Brevet ANVAR, Fr. n° 7 309 345.

Centre de Recherche et d'Études Céramiques,
Laboratoire de Chimie minérale
et cinétique hétérogène,
Université de Limoges,
123, *rue Albert-Thomas,*
87100 *Limoges.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie dynamique de la substitution nucléophile sur des substrats ferrocénophanes.* Note (*) de MM. **Khay Chhor Y Sok**, **Gérard Tainturier** et **Bernard Gautheron**, présentée par M. Henri Normant.

Nous montrons, en réalisant diverses filiations chimiques, que les substitutions nucléophiles sur des ferrocénophanes chiraux des types **2** et **3** opèrent avec rétention de configuration.

Nous avons montré précédemment ([1]) que la substitution nucléophile d'un groupe X porté par un ferrocénophane optiquement actif **1** conserve la chiralité carbonée. Nous indiquons maintenant les résultats obtenus lors de la substitution sur des substrats diastéréoisomères racémiques **2** et **3** ([2]) qui portent comme information stéréochimique, un substituant A situé en ortho du pont triméthylène qui définit deux faces diastéréotopes.



TABLEAU

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
A.............	CH_3	CH_3	CHO	CH_3	CH_3	CH_3
X.............	$N(CH_3)_2$	$\overset{+}{N}(CH_3)_3I^-$	$N(CH_3)_2$	NH_2	N_3	OH

SUBSTITUTIONS SUR LES FERROCÉNOPHANES DU TYPE 2. — Les composés **2** *a* et **2** *b* (racémiques) sont obtenus au départ du dérivé lithien de la forme racémique de l'amine **1** [$X = N(CH_3)_2$] ([1]). La méthylation de ce dérivé lithien conduit selon les quantités d'iodure de méthyle utilisées soit à l'amine **2** *a* ($C_{16}H_{21}NFe$), huile jaune, picrate ($C_{22}H_{24}O_7N_4Fe$), F 205° (acétone), soit au sel d'ammonium **2** *b* ($C_{17}H_{24}INFe$), F 184°.

La configuration proposée pour **2** *a* et **2** *b* s'appuie tout d'abord sur la stéréosélectivité totale observée lors de la lithiation de l'amine **1** [$X = N(CH_3)_2$] soit en série racémique ([1]), soit en série optiquement active ([3]).

Nous avons confirmé la configuration de **2** *a* en préparant cette amine par réduction (complexe $LiAlH_4/AlCl_3$) de l'aminoaldéhyde **2** *c*, de configuration relative connue ([1]).

La stéréochimie dynamique de la réaction de substitution a tout d'abord été étudiée pour $X = \overset{+}{N}(CH_3)_3\,I^-$ par action de divers nucléophiles sur **2** *b* :

— l'action de la diméthylamine anhydre dans l'acétonitrile ou celle du N, N, N', N'-tétraméthyldiaminométhane, selon les modes opératoires déjà utilisés dans des séries analogues [([4]), ([5])], conduit exclusivement à l'amine **2** *a*;

— l'ammoniaque donne uniquement l'amine **2** *d* ($C_{14}H_{17}NFe$), F 146° (pentane) que nous avons pu relier à **2** *a* par méthylation [réactif $NaBH_4$-HCHO-MeOH ([6])];

— l'azoture de sodium transforme **2** *b* en azoture **2** *e* ($C_{14}H_{15}N_3Fe$), F 110° (hexane) dont la stéréochimie est définie par hydrogénation en amine **2** *d*.

Les trois transformations précédentes entraînent donc une rétention totale de la configuration au niveau du carbone porté par le pont triméthylène.

La rétention totale de configuration apparaît également lors de l'hydrolyse du sel **2** *b*. Cette hydrolyse donne en effet un seul alcool **2** *f* ($C_{14}H_{16}OFe$), F 180° (hexane). La stéréochimie de cet alcool **2** *f* a été établie en l'identifiant avec l'alcool minoritaire obtenu par réduction de la cétone racémique **4** ($C_{14}H_{14}OFe$), F 140° ([7]).

On observe également des stéréosélectivités totales avec rétention de configuration par réaction de substitution nucléophile du groupe hydroxyle de l'alcool **2** *f* :

– l'action de la diméthylamine sur **2** *f* en présence de chlorure d'aluminium ([5]) conduit à l'amine **2** *a*;

– l'azoture de sodium donne **2** *e*.

Substitutions sur les ferrocénophanes du type 3. — Dans cette série nous avons utilisé comme substrat de départ l'alcool **3** *f* racémique ($C_{14}H_{16}OFe$), F 188°, qui a été obtenu, concurremment avec son stéréoisomère **2** *f*, par réduction ($LiAlH_4$) de la cétone **4** ([7]). L'alcool **3** *f*, traité par le couple diméthylamine-chlorure d'aluminium donne l'amine **3** *a* ($C_{16}H_{21}NFe$), F 50-51° (hexane), qui est ensuite quaternarisée en **3** *b* ($C_{17}H_{24}NIFe$), F 172° (acétonitrile).

Les réactions de substitution sur cette série montrent la même stéréosélectivité que celle signalée pour la série **2** :

– l'ammoniaque réagit sur **3** *b* et donne une seule amine **3** *d* ($C_{14}H_{17}NFe$), F 133° (pentane), qui est ensuite méthylée en **3** *a*;

– l'azoture de sodium transforme **3** *b* en **3** *e* ($C_{14}H_{15}N_3Fe$), F 60° (hexane), hydrogénable en amine **3** *d*;

– l'hydrolyse de **3** *b* donne **3** *f*;

– l'alcool **3** *f*, traité par NaN_3 donne **3** *e*.

L'ensemble de ces résultats établit une différenciation notable entre les ferrocénophanes homopontés pour lesquels on observe des cas de rétention et des cas d'inversion ([8]) et les ferrocénophanes hétéropontés qui conduisent pour tous les cas étudiés ici à une rétention totale de configuration.

(*) Séance du 25 mars 1974.

(1) G. Tainturier, K. Chhor y Sok et B. Gautheron, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1269.
(2) Nous avons représenté arbitrairement une seule des deux formes énantiomères.
(3) K. Chhor y Sok, G. Tainturier et B. Gautheron (à paraître).
(4) G. W. Gokel, D. Marquarding et I. Ugi, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 3052.
(5) P. Dixneuf et R. Dabard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2838.
(6) G. Gokel, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, E. Ruch et I. Ugi, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., 9, 1970, p. 64.
(7) H. Falk, O. Hofer et K. Schlögl, *Monatsh. Chem.*, 100, 1969, p. 624.
(8) P. Dixneuf et R. Dabard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 2847.

Laboratoire des Organométalliques
et Laboratoire de Polarographie organique
associé au C. N. R. S.,
6, boulevard Gabriel,
21000 Dijon.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Additions radicalaires à des composés acétyléniques vrais. Addition de l'acétaldéhyde au phénylacétylène.* Note (*) de M. **Christian Gardrat**, Mme **Évelyne Montaudon** et **Robert Lalande**, présentée par M. Henri Normant.

En présence de radiations ultraviolettes, l'addition de l'acétaldéhyde au phénylacétylène conduit uniquement à un composé d'addition 1/1 constitué des *cis* et *trans* phényl-4 butène-3 ones-2. En présence de peroxydes il se forme, en outre, un composé d'addition 2/1 composé de phényl-3 hexanedione-2.5. et de benzyl-3 pentanedione-2.4.

Les proportions relatives des différents produits varient en fonction des conditions expérimentales.

Dans une Note précédente [1] nous avons rapporté l'addition de l'acétaldéhyde au pentyne-1 sous l'action d'initiateurs de radicaux. On obtient une dicétone-1.4 (composé d'addition 2/1) par l'intermédiaire d'une cétone α, β-éthylénique (composé d'addition 1/1). Seul le dérivé de stéréochimie *trans* [type (I)] a été isolé. Nous n'avons pas mis en évidence la présence de l'isomère *cis*; de tels composés sont connus pour leur grande sensibilité à l'action des acides et de la température [2]. De plus, (I) peut subir dans les conditions opératoires plusieurs transformations rassemblées dans le schéma suivant :

Produits lourds ⟵ $R-CH_2-CH \overset{t}{=} CH-C(=O)-CH_3$ ⟶ cétone β, γ éthylénique

(I) ↙ composé d'addition 2/1 ; (I) ↘ cétone *cis* ⟶ cétone β, γ éthylénique

(I)

L'importance relative de ces différentes réactions est délicate à apprécier et nécessite de très nombreuses manipulations de contrôle.

Toutefois, l'étude de l'addition de l'acétaldéhyde au phénylacétylène (rapport molaire aldéhyde/acétylénique : 20/1) sous l'influence de radiations ultraviolettes (UV), permet de résoudre partiellement le problème. On obtient un mélange de benzalacétones *cis*, (II *a*), et *trans*, (II *b*). Dans ces composés, la migration de la double liaison est exclue; nous avons de plus vérifié l'absence de produits de diaddition.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'isomérie *cis-trans*, les produits lourds formés étant peu abondants et de nature complexe.

$$\varphi(H)C=C(H)-C(=O)-CH_3 \quad (cis)$$

(II *a*)

$$\varphi(H)C=C(H)-C(=O)-CH_3 \quad (trans)$$

(II *b*)

Différents auteurs ont étudié ces problèmes. Van Bree [3] a isolé (II *a*) par irradiation de (II *b*). Lutz et coll. [4] en exposant (II *b*) à la lumière solaire pendant 1 h 30 mn, obtiennent 10 à 13 % de (II *a*) et quelques produits secondaires; ils pensent avoir atteint l'équilibre photochimique. House [5] a irradié (II *b*) à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure basse pression; outre des produits lourds, le mélange réactionnel contient au

bout de 73 h 48 % de (II *a*) isolé avec une pureté de l'ordre de 93 %; par extrapolation, l'auteur estime qu'à l'équilibre photochimique, on doit avoir de 50 à 55 % de (II *a*). En partant d'une solution titrant 89 % de (II *a*), il n'en reste plus que 55 % après 19 h d'irradiation.

Nous avons ainsi été amenés à effectuer deux types de manipulations dans des conditions aussi identiques que possible. Nous avons réuni dans le tableau I les valeurs du rapport (II *a*)/(II *b*) obtenues au cours du temps lors de l'addition de l'acétaldéhyde au phénylacétylène (col. 1) et lors de l'irradiation de (II *b*) dans l'acétaldéhyde (col. 2). La différence entre ces deux séries de résultats permet de déterminer le rapport des produits — donc leurs proportions respectives — effectivement formés dans la réaction d'addition proprement dite (col. 3). Ce rapport est pratiquement constant et correspond à 47-48% de (II *a*) et 52-53 % de (II *b*).

Les dosages ont été réalisés en chromatographie en phase gazeuse. Nous avons vérifié l'absence d'isomérisation de (II *a*) aussi bien que de (II *b*) sur la phase stationnaire utilisée (« Carbowax 20 M »).

Au-delà de 20 mn l'analyse devient impossible, le mélange réactionnel étant de plus en plus visqueux : ceci est vraisemblablement dû à une polymérisation des produits.

TABLEAU I

Temps (mn)	1 (II *a*)/(II *b*)$_{exp}$ (*)	2 (II *a*)/(II *b*)$_{iso}$ (*)	3 (II *a*)/(II *b*)$_{reel}$	(II *a*)$_{reel}$ (%)	(II *b*)$_{reel}$ (%)
0,5.....	$0{,}90_0$	$0{,}00_6$	$0{,}89_4$	47,5	52,5
1.......	$0{,}90_3$	$0{,}01_6$	$0{,}88_7$	47	53
5.......	$0{,}91_5$	$0{,}02_7$	$0{,}88_8$	47	53
10.......	$1{,}10_1$	$0{,}19_3$	$0{,}90_8$	47,5	52,5
20.......	$1{,}12_6$	$0{,}24_0$	$0{,}88_6$	47	53

(*) Moyenne de six expériences semblables (écart maximum ± 1 %).

Au vu de ces résultats, nous pensons pouvoir affirmer que l'acétaldéhyde s'additionne au phénylacétylène sous l'influence des UV pour donner uniquement un mélange de (II *a*) et (II *b*) dans un rapport initial voisin de 1/1 qui évolue par suite de l'isomérisation partielle de (II *a*) en (II *b*).

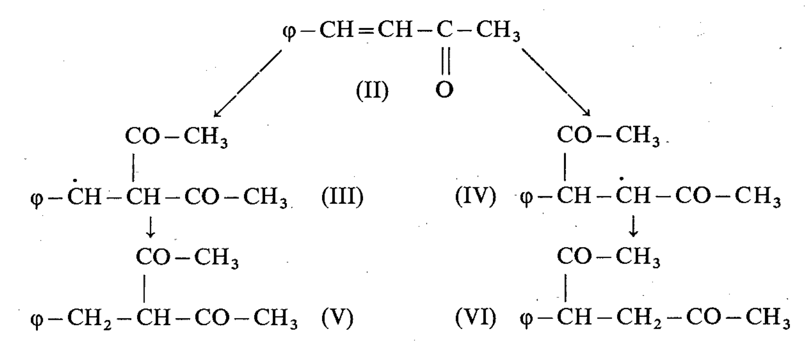
La même addition effectuée en présence de peroxyde de benzoyle (PB) ou de ditertiobutyle (PDTB) (aldéhyde/acétylénique/peroxyde : 20/1/0, 2), conduit généralement en plus du composé d'addition 1/1, à un composé d'addition 2/1 en quantités variables, selon la nature du peroxyde, mais toujours constitué de benzyl-3 pentanedione-2.4, (V), et de phényl-3 hexane-dione-2.5 (VI). Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II

Conditions	(II *a*) (%)	(II *b*) (%)	(V) (%)	(VI) (%)
PB 95° 1 h.......	47-48	52-53	0	
PB 95° 9 h.......	31	67	2	
PDTB 150° 3 h.......	21	56	7	16

Les valeurs obtenues au bout d'une heure, avec PB, sont tout à fait comparables à celles obtenues avec les UV; plus la durée de réaction augmente, plus on observe une isomé-

risation thermique de (II *a*) en (II *b*). Celle-ci est d'autant plus importante que la température est plus élevée. La proportion de diaddition croît également avec la température; la prédominance de la dicétone-1.4 peut s'expliquer en comparant la stabilité des radicaux intermédiaires (III) et (IV), le radical (III) trop stable donnant plus difficilement la réaction de transfert.



L'ensemble de ces résultats est confirmé par l'addition de l'acétaldéhyde sur (II *b*) en présence de peroxyde (rapport molaire 20/1/0, 2) (tableau III).

TABLEAU III

Conditions	(II *a*) (%)	(II *b*) (%) résiduel	(V) (%)	(VI) (%)
PB 95° 9 h.......	0	90	2	8
PDTB 150° 3 h.......	0	43	16	41

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les additions sous l'influence des UV ont été effectuées à température ambiante dans un ballon en « Pyrex » placé à environ 5 cm au-dessus d'un brûleur « Philips HPK 125 ». L'acétaldéhyde est éliminé sans chauffer sous pression réduite et le mélange est immédiatement analysé. Avec les peroxydes, le processus est semblable à celui qui a déjà été décrit [1].

Les échantillons de référence sont synthétisés suivant des méthodes connues : (II *b*) par action du benzaldéhyde sur l'acétone en présence de soude [6]; (II *a*), par irradiation de (II *b*) suivie d'une purification sur un appareil « Autoprep A-700 » [(II *a*) a été obtenu avec une pureté supérieure à 97 %]. (V) a été préparé selon la méthode décrite dans [7]. (VI), isolé par chromatographie sur alumine, n'a pas été synthétisé par ailleurs.

(*) Séance du 22 avril 1974.

(1) E. MONTAUDON, C. GARDRAT et R. LALANDE, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 137.
(2) (*a*) G. GAMBONI, V. THEUS et H. SCHINZ, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 255; (*b*) V. THEUS, W. SURBER, L. COLOMBI et H. SCHINZ, *Ibid.*, 38, 1955, p. 239; (*c*) H. SCHINZ, *Kosmetik-Parfum-Drogen*, 1/2, 1955, p. 1.
(3) G. VAN BREE, *Bull. Soc. chim. Belges*, 57, 1948, p. 71.
(4) R. E. LUTZ, C. R. BAUER et R. H. JORDAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4300.
(5) H. O. HOUSE, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 1374.
(6) *Org. Syntheses*, 3, p. 17.
(7) C. L. MAO, F. C. FROSTICK Jr., E. H. MAN, R. M. MANYIK, R. L. WELLS et C. R. HAUSER, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 1425.

École Nationale Supérieure de Chimie,
Chimie appliquée,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques spirophosphorannes d'orthodiphénols. Synthèse, tautomérie, solvatation avec la pyridine : formation de complexes d'addition.* Note (*) de MM. **Aurelio Munoz**, **Max Koenig**, **Georges Gence** et **Robert Wolf**, transmise par M. Max Mousseron.

Les spirophosphorannes **1** *a*, 1 *b* et **1** *c* ont été préparés par action d'orthodiphénols sur PCl_3 ou sur un anhydride mixte d'un phosphite d'orthodiphénol et de l'acide acétique. En solution dans le N, N-diméthylformamide, ces dérivés du phosphore pentacoordiné sont en équilibre avec leurs formes tricoordinées tautomères. En revanche, en solution dans la pyridine, ils donnent un dérivé d'addition dans lequel l'atome de phosphore est hexacoordiné.

Dès 1928, Anschutz et Broeker [1] isolèrent, lors de l'action du pyrocatéchol sur PCl_3, le composé **1** *a* auquel ils attribuèrent la structure phosphite de bispyrocatéchol **1'** *a*. En 1956, Anschutz et Marquant synthétisèrent de la même manière le composé **1** *c* qu'ils décrivirent aussi sous ses deux formes tricoordinées **1'** *c* et **1''** *c* [2].

Le dérivé **1** *a* a été caractérisé au laboratoire, en 1971, comme spirophosphoranne et non comme phosphite [3]. D'autres auteurs ont confirmé, par la suite, ce résultat [4].

PCl3 + 2 HO/HO-C6H3-R —(−3 HCl)→ 1' ; 1''

1'c : R=CH3
1'a : R = H
1''c : R=CH3

PRÉPARATION. — Nous avons répété la préparation du composé **1** *c* suivant la méthode d'Anschutz [2] et vérifié qu'il existe, comme **1** *a*, à l'état de spirophosphoranne (tableau II). Rdt : 60 %. **1** *a* a été obtenu par action du pyrocatéchol (deux équivalents) sur PCl_3 (un équivalent), en solution dans l'éther et en présence de triéthylamine (trois équivalents). Le spirophosphoranne a été isolé pur à partir de la solution éthérée, débarassée du chlorhydrate de triéthylamine, par reprécipitation par l'hexane. Rdt : 70 %. Analyse : Calc. %, P 12,50; Tr. %, P 12,14. Le composé original **1** *b* a été synthétisé par action du méthoxy-3 pyrocatéchol sur l'anhydride mixte **2**, en solution dans le benzène; l'acide acétique a été éliminé sous 0,1 mm de mercure (réaction B).

Une poudre cristalline a été finalement obtenue qui a été purifiée par recristallisation dans CCl_4. Rdt : 70 %.

Analyse : $C_{14}H_{13}O_6P$; Calc. %, P 10,06, C 54,54; H 4,22; Tr. %, P 9,94, C 53,84, H 4,52.

2 (OCH3, P—OCOCH3) + HO/HO (OCH3) —(−CH3COOH)→ **1b** (OCH3, H, P, OCH3)

TAUTOMÉRIE. — En solution dans CH_2Cl_2, seules les formes pentacoordinées sont décelées par RMN ^{31}P, pour les composés **1** *a* et **1** *c*, alors que pour **1** *b*, on observe moins de 5 % de formes tricoordinées. En solution dans le DMF et à la température ordinaire, les structures tricoordinées prédominent : 70 % pour **1** *a* et 75 % pour **1** *b* et **1** *c*. Après avoir chassé le DMF et repris par CH_2Cl_2, on retrouve les seules formes pentacoordinées. Ces variations des proportions des structures tri et pentacovalentes, traduisent un équilibre tautomère C entre **1** et **1'**, **1''** analogue à ceux déjà mis en évidence au laboratoire [(5), (6), (7)] ou ailleurs (8).

1a : R = R' = H

1b : R = OCH_3, R' = H

1c : R = H , R' = CH_3

SOLVATATION DANS LA PYRIDINE. — Les composés **1** se dissolvent en réagissant dans la pyridine : en effet, le spectre RMN ^{31}P de la solution obtenue ne présente pas les signaux attendus du spirophosphoranne et des phosphites tautomères, mais un doublet déplacé nettement vers les champs forts, de 40 à 50.10^{-6} (tableau II). Ces valeurs des $\delta^{31}P$ sont intermédiaires entre celles des spirophosphorannes **1** et des composés à phosphore hexacoordiné contenant comme coordinat le pyrocatéchol [(9), (10), (11)]. Nous pensons avoir affaire à un équilibre entre le spirophosphoranne et un composé du phosphore hexacoordiné. L'aspect dynamique de cette solvatation a d'ailleurs été vérifié pour **1** *a* : les $\delta^{31}P$ des mélanges varient bien suivant leur composition :

TABLEAU I

Équivalents de pyridine	0	1/2	1	2
δ^{31} P.10^6	+ 21	+ 54	+ 58	+ 64
J_{P-H} (Hz)	900	900	900	900

Le complexe a été isolé, dans le cas de **1** *c*, sous forme d'une poudre cristalline très hygroscopique. L'analyse et le spectre RMN ^1H montrent qu'il s'agit d'un composé d'addition 1/1.

Analyse : $C_{19}H_{18}O_4NP$; Calc. %, P 8,73, C 64,25, H 5,07, N 3,94; Tr. %, P 8,68, C 63,22, H 5,24, N 3,78.

Nous proposerons donc la structure **3**, sous réserve d'une étude systématique actuellement en cours. Signalons, à son appui, l'existence de complexes analogues, tels que (PCl_5, pyridine) [(12), (13)] et le composé **4** (14).

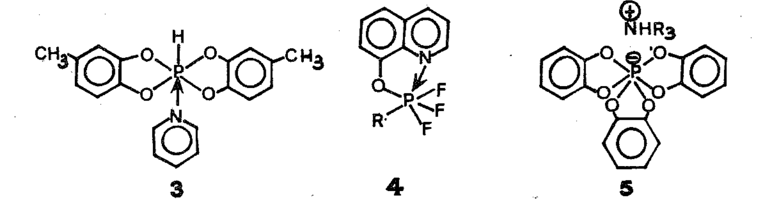
Les complexes (**1**, pyridine) se transforment, au bout de 24 h, en un composé présentant un signal à même $\delta^{31}P$ que **5** [$\delta^{31}P = +(83 \pm 1).10^{-6}$] (11), accompagné d'un autre pic correspondant à un phosphonate ($\delta^{31}P = -4.10^{-6}$, $J_{P-H} = 640$ Hz).

TABLEAU II

1

		En solution dans CH_2Cl_2		En solution dans le DMF		+ 2 équivalents de pyridine en solution dans CH_2Cl_2
		P^V	P^{III}	P^V	P^{III}	
1 *a* (R = R′ = H)	δ^{31} P.10^6.....	+ 21 (**)	–	+ 21	−132,5	+ 64
	J_{P-H} (Hz).....	900 (*)	–	900	–	900
1 *b* (R = OCH_3, R′ = H)	δ^{31} P.10^6.....	+ 19	−135	+ 19	−135	+ 76
	J_{P-H} (Hz).....	900	−139	900	−139	900
1 *c* (R = H, R' = CH_3)	δ^{31} P.10^6.....	+ 20,5	–	+ 20,5	−135	+ 71
	J_{P-H} (Hz).....	900	–	900	–	900

(*) ± 10 Hz.
(**) Référence externe : H_3PO_4 à 85 %.



(*) Séance du 8 avril 1974.

(1) L. ANSCHUTZ et W. BROEKER, *Chem. Ber.*, 61, 1928, p. 1246 et les mêmes 76, 1943, p. 218.
(2) L. ANSCHUTZ et W. MARQUANT, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 1119.
(3) A. MUNOZ, M. T. BOISDON, J. F. BRAZIER et R. WOLF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1424.
(4) R. BURGADA et D. BERNARD, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 164.
(5) M. SANCHEZ, J. F. BRAZIER, D. HOUALLA et R. WOLF, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3930.
(6) M. SANCHEZ, R. WOLF, R. BURGADA et F. MATHIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 773.
(7) M. SANCHEZ, J. FEREKH, J. F. BRAZIER, A. MUNOZ et R. WOLF, *Rocznicki*, 45, 1971, p. 131.
(8) D. BERNARD, C. LAURENÇO et R. BURGADA, *J. Organometal. Chem.*, 47, 1973, p. 113.
(9) L. LOPEZ, M. T. BOISDON et J. BARRANS, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 295.
(10) R. BURGADA, D. BERNARD et C. LAURENÇO, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 297
(11) D. HELLWINKEL et H. J. WILFINGER, *Chem. Ber.*, 103, 1970, p. 1056.
(12) H. P. LATSCHA, *Z. Naturforsch*, 23 *b*, 1968, p. 139.
(13) W. WIEKER èt A. R. GRIMMER, *Z. Chem.*, 7, 1967, p. 434.
(14) R. SCHMUTZLER et SHELDRICK (sous presse).

Équipe de Recherche du C. N. R. S. n° 82,
Laboratoire de Chimie-Physique II,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE DE LA COMBUSTION. — *Combustion du propane dans un plasma d'oxygène produit par microondes.* Note (*) de Mlles **Janine Chamboux**, **Anne-Marie Diamy** et de M. **Roger Ben-Aïm**, présentée par M. Paul Laffitte.

La densité ionique d'une flamme d'hydrocarbure brûlant dans un plasma d'oxygène créé par microondes est comparable à celle obtenue dans les flammes ensemencées.

Dans le but d'augmenter le degré d'ionisation d'une flamme d'hydrocarbure nous avons réalisé une combustion dans un plasma d'oxygène. La méthode de production du plasma par microondes a été décrite précédemment (1).

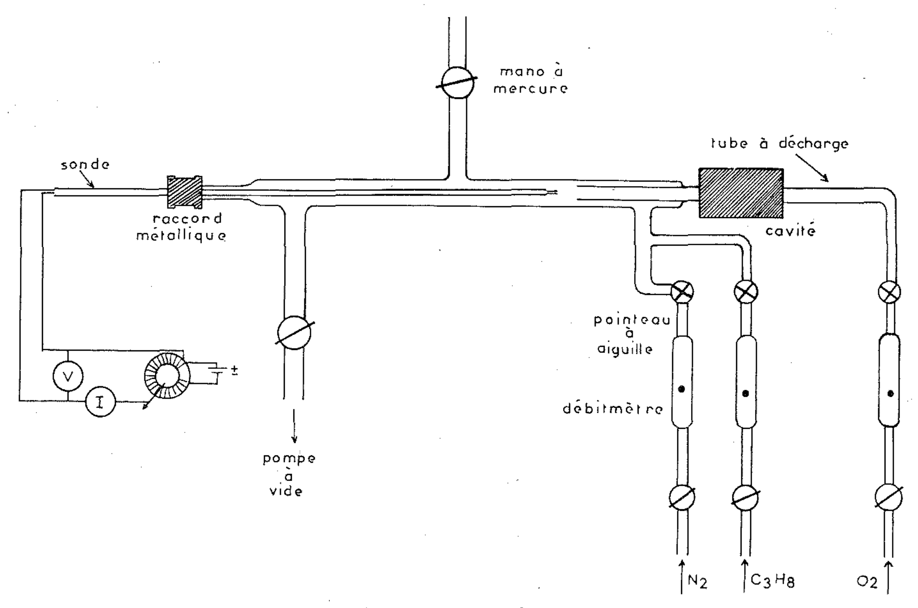


Fig. 1. — Schéma de l'appareil.

La flamme est stabilisée dans un tube cylindrique où s'effectue le mélange du plasma d'oxygène avec du propane et de l'azote. Les débits sont tels que le mélange propane-air obtenu est stœchiométrique (*fig.* 1).

Trois mesures sont effectuées : température de flamme déterminée à l'aide d'un thermocouple platine 10 % rhodié-platine, température électronique et densité ionique calculées à partir des caractéristiques courant-tension obtenues par une sonde double flottante (2). Cette sonde est constituée de deux fils de platine (diamètre : 0,5 mm; *l* : 2,75 mm); elle est montée, comme le thermocouple, dans un tube bifilaire en alumine frittée qui coulisse le long de l'axe du réacteur (*fig.* 1).

La caractéristique courant-tension représentée sur la figure 2 est obtenue pour une pression de 50 Torr, pour un débit de 5,2 l/mn dans les conditions normales, et une puissance microondes de 500 W; le courant est mesuré à une distance d'environ 6 cm de la cavité résonnante.

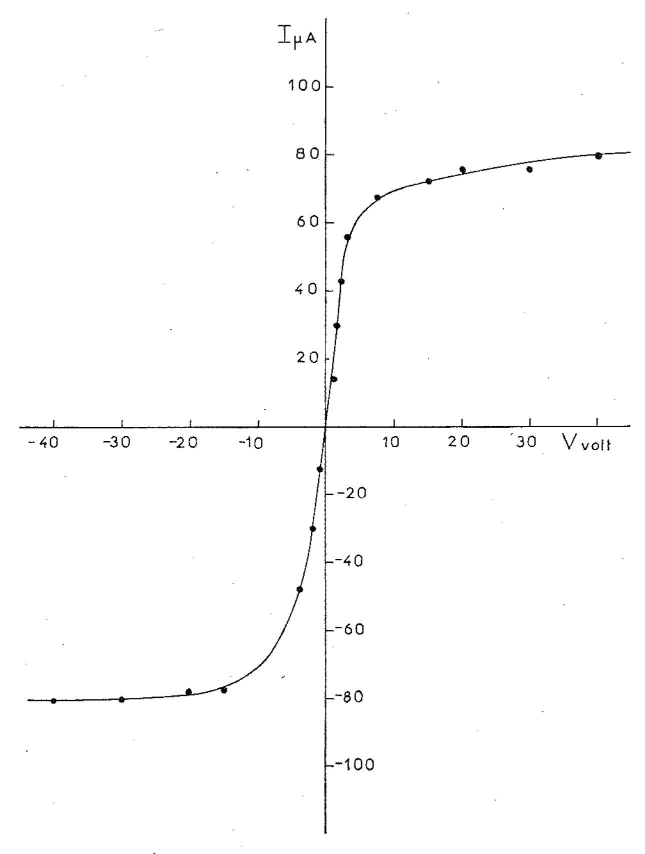


Fig. 2. — Caractéristique courant-tension.
Pression : 50 Torr, débit : 5,2 l/mn (T. P. N.). Puissance HF : 500 W.

Les températures électroniques sont calculées par la méthode de la résistance équivalente de Johnson et Malter ([2]) qui, selon Bradley et Matthews ([3]), donne de bons résultats.

Un certain nombre de théories permettent l'interprétation des caractéristiques courant-tension pour déterminer la densité ionique. Nous avons choisi celle de Clements et Smy ([4]) qui paraît bien adaptée à nos conditions expérimentales : elle est relative au courant ionique recueilli par une sonde cylindrique dans un plasma non stationnaire de haute pression, sous des conditions de gaîne mince. Nous avons également utilisé la théorie de Bohm, Burhop et Massey ([5]) et celle de Travers et Williams ([6]), souvent employées par d'autres auteurs, dans le but de comparer nos résultats aux leurs.

La température de flamme T_f, la température électronique T_e et la densité ionique n_+ calculée suivant les trois méthodes indiquées ci-dessus, sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I

T_f (°K)	T_e (°K)	n_+ (4) (ions/cm³)	n_+ (5) (ions/cm³)	n_+ (6) (ions/cm³)
1 800	23 000	3.10^{12}	$2,5.10^{13}$	$2,5.10^{12}$

La température électronique obtenue est beaucoup plus élevée que celle habituellement observée dans les flammes d'hydrocarbures. Il semble que cela soit dû à la méthode d'excitation de l'oxygène utilisée; en effet Raye, Juul-Dam et Brockmeier (7) trouvent des températures électroniques allant jusqu'à 80 000 K dans un plasma méthane-ammoniac produit par microondes. Dans le plasma d'oxygène pur nous observons également une température électronique élevée, de l'ordre de 50 000 K ce qui est en accord avec les résultats de Ligenza (8).

L'ordre de grandeur de l'écart entre les valeurs de la densité ionique calculée par les différentes méthodes, correspond à celui déjà signalé par d'autres auteurs [(9), (10)].

TABLEAU II

	Mélange propane-air	Pression (Torr)	Méthode de calcul	n_+ (ions/cm³)
Calcote (11)	sans excitation microondes	33	(5)	5.10^{9}
Clements et Smy (4)	ensemencé par du potassium	760	(4)	2.10^{12}
Ce travail	avec excitation microondes	50	(5)	$2,5.10^{13}$

Dans le tableau II nous avons groupé les valeurs des densités ioniques observées dans diverses conditions expérimentales :

— la valeur indiquée par Calcote (11) (flamme de propane non ensemencée, sous 33 Torr, oxygène non excité);

— la valeur indiquée par Clements et Smy (4) (flamme de propane ensemencée par du potassium);

— la valeur correspondant à ce travail.

Il apparaît que l'excitation de l'oxygène par microondes accroît de façon importante la concentration des ions. On obtient même des valeurs comparables à celles de flammes ensemencées. En améliorant notre méthode on peut espérer aboutir à la conversion M. H. D. en utilisant des flammes non ensemencées.

(*) Séance du 22 avril 1974.

(1) J. Chamboux, A. M. Diamy et R. Ben-Aïm, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 129.
(2) E. O. Johnson et L. Malter, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 58.
(3) D. Bradley et H. J. Matthews, *Phys. Fluids*, 10, 1967, p. 1336.
(4) R. M. Clements et P. R. Smy, *J. Appl. Phys.*, 41, 1970, p. 3745.

(5) D. Bohm, E. H. S. Burhop et H. S. W. Massey, *The caracteristics of Electrical Discharges in Magnetic Field*, chap. 2, edited by Guthrie and Wakerling, Mc Graw Hill, 1949.

(6) B. E. L. Travers et H. Williams, 10 *th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1967, p. 657.

(7) T. D. Raye, T. Juul Dam et N. F. Brockmeier, *Chem. Eng. prog. Symp. Ser.*, 67, n° 112, 1971, p. 12.

(8) J. R. Ligenza, *J. Appl. Phys.*, 36, 1965, p. 2703.

(9) R. Carabetta et R. P. Porter, 12 *th Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1969, p. 423.

(10) R. M. Clements, C. S. Mac Latchy et P. R. Smy, *J. Appl. Phys.*, 43, 1972, p. 31.

(11) H. F. Calcote, 9 *th Symposium (International) on Combustion*, Academic Press, New York, London, 1963, p. 622.

Université de Paris VI,
Laboratoire de Chimie générale,
Tour 55,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE DES SOLIDES. — *Bases de la prévision d'un arrangement tétraédrique ou octaédrique des atomes dans les composés minéraux simples.* Note (*) de M. **Jacques P. Suchet**, présentée par M. Georges Champetier.

Le passage de la structure de la blende à celles de la würtzite, puis du sel gemme est lié aux valeurs croissantes du second terme de l'ionicité (terme classique ou électrostatique). Le paramètre introduit par Phillips permet une représentation particulièrement nette de cette transition. La charge atomique effective qu'il contient implicitement est probablement une charge dynamique. Il est suggéré que c'est justement là la raison de son succès.

Un des problèmes fondamentaux de la cristallochimie a toujours été de prévoir la structure cristallographique des solides à partir des données atomiques et de la nature des liaisons chimiques. Dans le cas simple des composés binaires AB isoélectroniques du carbone (composés III-V, II-VI et I-VII), il se réduit à un classement *a priori* entre l'arrangement tétraédrique de la blende (ou de la würtzite) et l'arrangement octaédrique du sel gemme. Mooser et Pearson ([1]) les avaient répartis en 1959 sur deux régions distinctes d'un graphique donnant le nombre quantique principal moyen en fonction de la différence d'électronégativité des deux éléments A et B. Plus récemment, Phillips ([2]) a obtenu un résultat plus satisfaisant en montrant qu'ils correspondent à des valeurs successives du paramètre f_i, présenté comme une ionicité, sur lequel il avait bâti un modèle semi-empirique. Le but de la présente Note est d'apporter quelques explications complémentaires sur les bases d'une telle prévision et sur la nature du paramètre de Phillips.

Rappelons tout d'abord que nous avions développé au cours des années 60 un modèle cristallochimique de la semiconduction comportant une première condition liée aux valences et à l'arrangement des atomes en présence ([3]) et une seconde condition liée à l'ionicité des liaisons [([4]) à ([12])]. Nous montrions, comme l'a fait peu après Batsanov ([13]) sous une forme voisine, que l'ionicité totale utilisable en pratique pour l'interprétation des propriétés des composés minéraux est la somme d'un terme chimique et d'un terme électrostatique :

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{q}{c}.$$

q était la charge effective supportée par l'atome de métal au repos, donc aux basses températures, et c le nombre de paires électroniques de liaison avec ses voisins auxquelles chaque atome participait. La validité de cette conception a été confirmée par l'interprétation des énergies d'interaction magnétiques [([11]), ([14]), ([15]), ([16])], par celle de la conductivité thermique de réseau [([17]), ([18])], par celle de l'énergie d'excitation de la semiconduction ([19]) et enfin par le calcul direct à partir des données thermochimiques [([9]), ([20])].

Phillips a clairement montré, par ses références aux anciens travaux de Pauling, qu'il considérait son paramètre f_i comme une ionicité classique correspondant, dans l'expression ci-dessus, au seul terme électrostatique, étroitement lié à la charge atomique effective.

Il convient donc, pour comparer ses résultats aux nôtres, de définir une ionicité de même nature que la sienne, telle que $\lambda - \lambda_0$, mais prenant les valeurs 0 pour l'état homopolaire (charges nulles) et 1 pour l'état ionique (charges ioniques). L'état covalent proprement dit (charges inversées) est alors en général en dehors du domaine de variation. On trouve aisément que cette nouvelle ionicité est donnée par la relation

$$\Lambda = \frac{\lambda - \lambda_0}{1 - \lambda_0}.$$

Le tableau I en indique quelques valeurs pour les composés d'éléments relativement légers, jusqu'à l'arsenic inclus, et l'on observe bien un classement approximatif des structures blende, würtzite et sel gemme en fonction des valeurs croissantes de Λ. Il montre en outre certaines divergences entre Λ et f_i, notamment pour SiC.

TABLEAU I

		Λ	f_i			Λ	f_i			Λ	f_i
AlAs	B......	0,09	0,274	ZnO	W.....	0,60	0,616	KCl	S......	0,72	0,953
GaAs	B......	0,16	0,310	GaN	W.....	0,61	0,500	CaO	S......	0,73	0,913
BN	B......	0,27	0,256	MgS	WS....	0,61	0,786	MgO	S......	0,73	0,841
GaP	B......	0,49	0,374	LiCl	S......	0,63	0,903	KF	S......	0,75	0,955
AlP	B......	0,52	0,307	SiC	BW....	0,66	0,177	NaF	S......	0,78	0,946
ZnS	BW....	0,54	0,623	AlN	W.....	0,69	0,449	LiF	S......	0,78	0,915
CuCl	BW....	0,60	0,746	NaCl	S......	0,69	0,935	CaS	S......	0,82	0,902

Nous estimons que ces divergences ont leur explication dans la définition particulière de l'ionicité λ ou Λ, basée sur la charge atomique effective chimique ou *statique* q [(21), (22)]. Le calcul de cette dernière tenait largement compte de la polarisation des nuages électroniques des gros atomes par les petits fortement chargés [(5), (9), (12)] et son autocohérence (« self-consistence ») était surtout assurée par les résultats expérimentaux relatifs à la mobilité électronique et au couplage entre impuretés ionisées interstitielles et lacunes chargées, phénomènes qui n'apportent pas de perturbation périodique du réseau ou de la répartition électronique. Il est connu que la charge effective est modifiée en cas de vibration du réseau ou de déformation périodique des électrons. Il apparaît alors une charge physique ou *dynamique* [(23), (24)] e^* dont la valeur résulte de la sensibilité de la charge *statique* à de petites perturbations, qui diminuent très rapidement la polarisation des nuages électroniques. Cette charge est généralement positive, plus élevée en valeur absolue et intervient dans tous les phénomènes diélectriques et optiques (22).

Le paramètre f_i est calculé à partir de valeurs expérimentales de la constante diélectriques aux fréquences optiques. Cette mesure ne met pas en jeu de déplacement d'atomes, trop lourds pour suivre des fréquences aussi élevées, mais elle apporte une perturbation périodique des nuages électroniques qui joue en fait le même rôle qu'un déplacement d'atomes. La charge implicitement incluse dans f_i ne peut donc pas être la charge q. Pour les antimoniures, tellurures et iodures du tableau II, les valeurs de f_i ne traduisent pas d'ailleurs la forte polarisation étirant le nuage électronique vers l'atome de métal en l'absence de perturbation périodique. InSb, en particulier, a valeur de test, puisque la valeur très élevée de la mobilité électronique (25) et les résultats de résonance parama-

gnétique électronique ([26]) excluent la présence de tout dipôle électrique notable lorsque les atomes sont au repos. Or le chiffre de 0,321 est moyen et ne se détache en aucune manière des autres composés III-V. Il faut donc bien conclure que la charge considérée est *dynamique*. Lawaetz ([27]) avait d'ailleurs déjà signalé l'étroite relation entre f_i et e^*. Si f_i représente une ionicité, c'est une ionicité d'une autre nature que celle de Pauling et la nôtre : c'est un ionicité « dynamique », plus difficile à concevoir pour les chimistes.

TABLEAU II

		Λ	f_i			Λ	f_i			Λ	f_i
AlSb	B....	−0,33	0,426	CdTe	B.....	0,10	0,675	LiI	S......	−0,09	0,890
GaSb	B....	−0,17	0,261	CuI	B.....	0,16	0,692	NaI	S......	0,27	0,927
InSb	B....	−0,01	0,321	AgI	BW ..	0,24	0,770	KI	S......	0,42	0,950
MgTe	W....	−0,04	0,554	CaTe	S.....	0,25	0,894	RbI	S......	0,36	0,951
ZnTe	B....	−0,02	0,546	SrTe	S.....	0,25	0,903				

Nous sommes ainsi amenés à suggérer que la cristallisation d'un composé AB dans un arrangement tétraédrique ou octaédrique ne tient pas tant au caractère covalent ou ionique de la liaison A—B d'atomes au repos qu'au comportement de cette liaison lors de perturbations périodiques de la répartition électronique et à la stabilité relative des divers arrangements des noyaux et des électrons dans ces conditions. Cette conception dynamique de la cristallisation conduit à attribuer un plus grand rôle à la charge effective *dynamique* qu'à la charge *statique* et expliquerait pourquoi le modèle de Phillips donne une représentation plus simple et plus claire de la prévision du type d'arrangement.

(*) Séance du 22 avril 1974.

([1]) E. MOOSER et W. B. PEARSON, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 1015.
([2]) J. C. PHILLIPS, *Rev. Mod. Phys.*, 42, 1970, p. 317.
([3]) J. P. SUCHET, *J. Phys. Chem. Sol.*, 12, 1959, p. 74.
([4]) J. P. SUCHET, *Czech. J. Phys.*, Int. Conf. Semicond. Phys. (Praha 1960), 1961, p. 904.
([5]) J. P. SUCHET, *J. Phys. Chem. Sol.*, 21, 1961, p. 156.
([6]) J. P. SUCHET, *Thèse d'État*, Paris, 1961.
([7]) J. P. SUCHET, *Chemical Physics of Semiconductors*, Van Nostrand, Londres, 1965, p. 114 (trad. polonaise, *P. W. N.*, Varsovie 1966; trad. russe, *Izv. Metallurgiya*, Moscou, 1969).
([8]) J. P. SUCHET, *Curso de compostos semicondutores*, Centro Tecnico de Aeronautica, Sao Jose dos Campos (S. P., Brésil) 1963, p. 25.
([9]) J. P. SUCHET et F. BAILLY, *Ann. Chim.* (Paris), 10, 1965, p. 517.
([10]) J. P. SUCHET, *Séminaires Chim. État Sol.* (éd. J. P. SUCHET), S. E. D. E. S., Paris, 1, 1969, p. 37.
([11]) J. P. SUCHET, *Crystal Chemistry and Semiconduction in Transition Metal Binary Compounds*, Academic Press, New York, 1971, p. 18.
([12]) J. P. SUCHET, *Electrical Conduction in Solid Materials*, Pergamon Press, Oxford (sous presse).
([13]) S. S. BATSANOV, *Electrootritsatel'nost' elementov i khimicheskaya sviaz'*, Izd. sibirsk. otd. AN S. S. S. R., Novosibirsk, 1962, p. 104.
([14]) J. P. SUCHET, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2490.
([15]) J. P. SUCHET, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 497.
([16]) F. BAILLY et J. P. SUCHET, *Séminaires Chim. État Sol.* (éd. J. P. SUCHET), S. E. D. E. S., Paris, 1, 1969, p. 65.
([17]) P. LEROUX-HUGON, M. RODOT et J. P. SUCHET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1250.
([18]) J. P. SUCHET, H. RODOT, P. LEROUX-HUGON et M. RODOT, *Adv. Energy Conv.*, 3, 1963, p. 569.

(19) J. P. SUCHET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1444.
(20) F. BAILLY, *J. Phys.* (Paris), 27, 1966, p. 335.
(21) J. P. SUCHET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2305.
(22) J. P. SUCHET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 922.
(23) B. SZIGETI, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 155.
(24) B. SZIGETI, Communication personnelle, 1963.
(25) H. WELKER, *Z. Naturf.*, 7 *a*, 1952, p. 744.
(26) M. GUERON, *Phys. Rev.*, 135, 1964, p. A 200.
(27) P. LAWAETZ, *Phys. Rev. Lett.*, 26, 1971, p. 697.

Laboratoire de Chimie structurale,
associé au C. N. R. S.,
Université René-Descartes,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75006 *Paris.*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Traitement chimique du polyacide maléique greffé à la surface d'un film de polyéthylène. Obtention d'un film échangeur d'anions.* Note (*) de MM. **Michel Deyme** et **Adam Baszkin**, présentée par M. Georges Champetier.

Une suite de réactions chimiques est effectuée sur du polyacide maléïque épigreffé sur du polyéthylène.

Le déroulement effectif de ces réactions est contrôlé par spectroscopie infrarouge. La surface ainsi obtenue adsorbe des ions SCN^- marqués au ^{14}C mais n'adsorbe plus d'ions Ca^{2+} marqués au ^{45}Ca.

Ce travail se situe dans le cadre d'une étude sur la relation existant entre la composition chimique de la surface d'un polymère et ses propriétés thermodynamiques d'adhésion (1).

Une étude a été menée précédemment, au laboratoire, sur des films de polyéthylène épigreffés au polyacide maléïque. Elle a permis d'obtenir une relation entre la nature des cations substitués sur les sites carboxyliques et la mouillabilité de ces films (2). Le processus radicalaire employé pour le greffage (3) permet d'obtenir une fixation des chaînes de polyacide limitée à la seule surface du polyéthylène. Les taux de greffage peuvent être contrôlés.

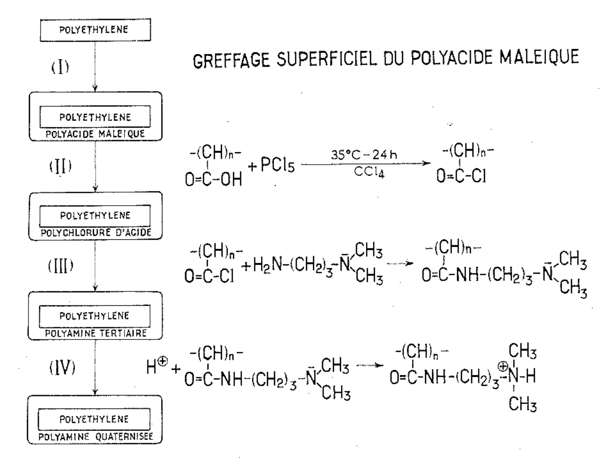


Fig. 1. — Réactions chimiques réalisées à la surface des films de polyéthylène.

Le but de ce travail a été de transformer chimiquement les sites cationiques, épigreffés sur le polyéthylène, en sites anioniques, afin de nous livrer à une étude analogue avec divers anions.

EXPÉRIMENTATION ET RÉSULTATS. — Nous avons utilisé un film de polyéthylène « Cryovac L Film » de la Société Grace. La densité de ces films est de 0,92 g/cm^3 (à 23°C). Les produits chimiques utilisés sont des produits « Merck » p. p. a.

Le greffage des groupes carboxyliques (3) et les différentes étapes de leur transformation en groupes anioniques sont représentés sur la figure 1.

TABLEAU

Fréquence de la vibration ν (C=O) *après les réactions* I, II, III.

Forme chimique	Fréquence mesurée (en cm^{-1})	Fréquence théorique (en cm^{-1})
Acide (I)........................	1 710	1 700-1 720 [4]
Chlorure d'acide (II)..............	1 790	1 770-1 870 [5]
Amide (III).......................	1 660	1 650-1 715 [6]

La réaction II est réalisée en plongeant les films greffés dans une solution saturée de PCl_5 dans CCl_4. Les films sont ensuite lavés avec du tétrachlorure de carbone séché sur $CaCl_2$

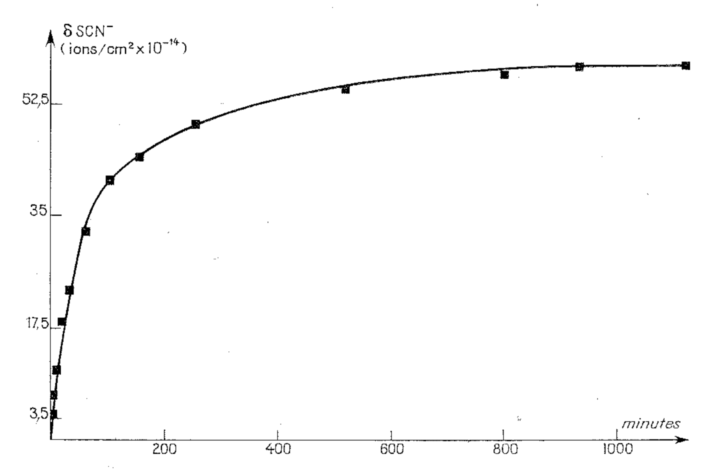


Fig. 2. — Cinétique d'adsorption de $S^{14}CN^-$.
[(HCl) = 10^{-3}; SCN^- = 10^{-5}; 25°C].

et immergés dans un mélange 1-2 de N, N-diméthyltriméthylènediamine et de triéthylamine destiné à neutraliser l'acide chlorhydrique produit lors de la réaction d'amidation. Les films sont alors lavés à l'eau tridistillée.

Le spectre infrarouge des films traités a été enregistré après les réactions I, II et III.

On a utilisé un spectromètre « Perkin-Elmer » 457 équipé sur chaque faisceau d'un dispositif de réflexion multiple atténuée (F. M. I. R.) muni d'un cristal de KRS-5. Nous avons relevé la fréquence de la vibration ν (C=O) et l'avons comparée aux valeurs théoriques correspondant à un acide sous la forme dimère, à un chlorure d'acide et à une amide. Ces résultats sont regroupés dans le tableau. Les différentes valeurs sont en excellent accord.

La modification des sites cationiques de la surface des films traités est confirmée par la disparition, après la réaction III, de la capacité d'adsorption d'ions Ca^{2+} marqués au calcium-45 [2].

La réaction IV est réalisée en mettant une face des films au contact avec une solution de pH acide, pH fixé par de l'acide chlorhydrique. Cette solution contient des ions SCN^- marqués au carbone-14 (fournis par le « Radiochemical Center », Amersham, Angleterre). L'adsorption de ces ions sur les sites anioniques crées par la réaction de quaternarisation est

détectée par l'intermédiaire du rayonnement β du carbone -14, selon une méthode mise au point au laboratoire ([7]). La figure 2 représente une courbe de cinétique d'adsorption. Le palier d'équilibre est atteint après 18 h.

CONCLUSION. – Les renseignements fournis par la spectroscopie infrarouge et par l'emploi d'ions marqués confirment le fait que la suite de réactions chimiques proposée permet de passer d'une surface cationique à une surface anionique. La réaction de greffage utilisée permet de n'obtenir les sites anioniques qu'à la surface des films. Le système obtenu permettra d'étudier l'échange superficiel d'ions ainsi que la mouillabilité et les propriétés d'adhésion thermodynamique de la surface des films en fonction de la nature des anion échangés.

Cette étude a été réalisée dans le cadre du contrat d'A. T. P. Surface n° 229 902.

(*) Séance du 8 avril 1974.

([1]) W. A. ZISMAN, *Advances in Chemistry*, Série 43, 1971, p. 1.
([2]) A. BASZKIN et L. TER-MINASSIAN-SARAGA, *J. Polymer. Sci.*, C, 34, 1971, p. 243.
([3]) W. GABARA et S. POREJKO, *J. Polymer. Sci.*, A, 5, 1967, p. 1539 et 1547.
([4]) P. J. CORISH et W. H. T. DAVIDSON, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 6005.
([5]) L. J. BELLAMY, *Infrared Spectra of Complex Molecules*, Londres, Mithuam Co, 1959, p. 126.
([6]) *Ibid.*, p. 329-330.
([7]) M. DE HEAULME, Y. HENDRIKX, A. LUZZATI, L. TER-MINASSIAN-SARAGA, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1363.

Équipe de Recherche du C. N. R. S.,
(Couches monomoléculaires
et membranes bimoléculaires),
U. E. R. Biomédicale n° 81,
Université René-Descartes,
45, *rue des Saints-Pères,*
75006 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE THÉORIQUE. — *Calcul* a priori *des rotations optiques moléculaires. Application à la détermination des configurations absolues des molécules.* Note (*) de MM. **Alain François** [1], **Guy Pouzard**, **Francis Vila** et **Louis Pujol**, transmise par M. Jean Barriol.

Un programme de calcul « *a priori* » des rotations optiques moléculaires a été mis au point. Les premiers résultats sont en bon accord avec l'expérience et l'application de ce type de calculs devrait être précieuse dans la détermination des configurations moléculaires absolues.

Depuis une dizaine d'années, le calcul « *a priori* » des forces rotatoires moléculaires a connu un développement important [2]. Ils sont en général en bon accord avec les expériences de dispersion optique rotatoire ou de dichroïsme circulaire. Cependant, à notre connaissance, aucun programme de calcul de pouvoir rotatoire moléculaire n'existait encore. Nous avons entrepris ce travail en relation avec les expériences récentes de détermination d'équilibres conformationnels par polarimétrie [3]. Il est en effet essentiel pour le chimiste comme pour le biochimiste de pouvoir relier l'activité optique d'une solution à la structure moléculaire. La détermination des configurations absolues par voie de synthèse étant le plus souvent très longue et laborieuse, le calcul « *a priori* » du pouvoir rotatoire moléculaire doit donc être d'une aide fondamentale.

THÉORIE. — La théorie quantique du pouvoir rotatoire est due à Rosenfeld [4].

La version monoélectronique de la théorie a été appliquée à une dizaine d'années plus tard par le groupe de Princeton [5] puis par Moscowitz [6]. Rappelons que pour une fréquence ν en dehors du domaine d'absorption de la molécule, la rotation moléculaire M dans le vide s'écrit :

$$M = \frac{96\pi N}{hc} \sum_b \frac{\nu^2 R_{ab}}{\nu_{ab}^2 - \nu^2},$$

où N est le nombre d'Avogadro, h la constante Planck et c la vitesse de la lumière dans le vide.

Le calcul de [M] dépend donc de celui des forces rotatoires R_{ab} et des fréquences de transition $\nu_{ab} = \Delta E_{ab}/h$ entre deux états représentés par les fonctions d'onde $|a\rangle$ et $|b\rangle$. La force rotatoire R_{ab} s'exprime par (1);

$$R_{ab} = I_m \{ \langle a | \hat{\mu}_e | b \rangle \langle b | \hat{\mu}_M | a \rangle \}, \qquad I_m = \text{partie imaginaire}, \tag{1}$$

où $\hat{\mu}_e$ est l'opérateur de moment électrique et $\hat{\mu}_M$ l'opérateur de moment magnétique. En utilisant la transformation, en unités atomiques,

$$\langle a | \hat{\mu}_e | b \rangle = \sum_i \langle a | \hat{\nabla}_i | b \rangle / \Delta E_{ab}. \tag{1 e}$$

La force rotatoire peut encore s'écrire, dans l'approximation monoélectronique

$$R_{ab} = I_m \{ \sum_i \sum_j \langle a | \hat{V}_i | b \rangle \langle b | \hat{r}_j \Lambda \hat{V}_j | a \rangle / \Delta E_{ab} \}. \qquad (2)$$

Les deux formules donnant R_{ab} ne sont équivalentes que lorsque $| a \rangle$ et $| b \rangle$ sont fonctions propres d'un même hamiltonien. Dans la pratique, les fonctions utilisées pour décrire les différents états électroniques d'une molécule sont approchées et ne sont pas fonctions propres de l'opérateur hamiltonien moléculaire.

MÉTHODE DE CALCUL. — Nous avons utilisé les méthodes semi-empiriques CNDO/2 ([7]) et Huckel étendue ([7]) pour décrire les fonctions d'onde des différents états électroniques impliquées dans les calculs. Ces méthodes fournissent des orbitales moléculaires φ_i, elles-mêmes combinaisons linéaires des orbitales atomiques des couches de valence. La force rotatoire réduite $[R_{ab}] = (100\, R_{ab}/\mu_B . D)$ (où μ_B est le magnéton de Bohr et D l'unité Debye) entre l'état électronique fondamental (singulet dans notre cas) et un état excité monoélectrique singulet, obtenu par le passage d'un électron de l'orbitale moléculaire φ_i dans l'orbitale moléculaire φ_j initialement vide, s'écrit,

$$[R_{ab}] = -508 \langle \varphi_i | \hat{r} | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \hat{r} \Lambda \hat{V} | \varphi_i \rangle \qquad (4)$$

ou

$$[R_{ab}] = -508 \langle \varphi_i | \hat{V} | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \hat{r} \Lambda \hat{V} | \varphi_i \rangle / \Delta E_{ij}. \qquad (5)$$

RÉSULTATS. — Trois remarques se dégagent de nos premiers calculs.

1° Les formules (4) et (5) ne sont pas équivalentes et les valeurs de $[R_{ab}]$ obtenues à partir de l'équation (4) dépendent du choix de l'origine des coordonnées, comme le montre le tableau I.

TABLEAU I

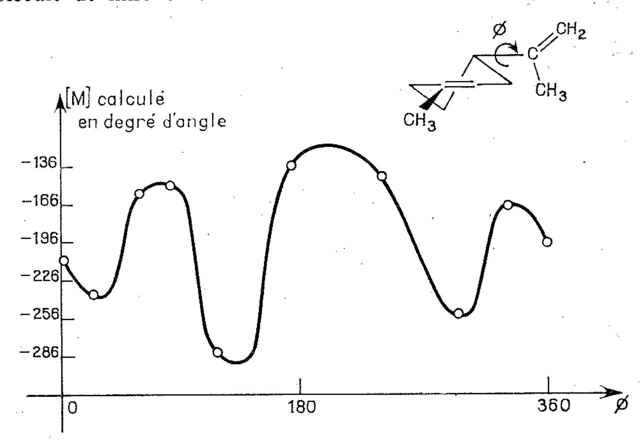
Forces rotatoires réduites calculées des transitions identifiées à $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ pour la molécule d'acétaldéhyde avec les fonctions CNDO/2.

Conformation Figée	Origine	Formule (4)		Formule (5)	
		$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	sur 0	0,02	−40,56	−1,57	−19,79
	sur C de C=O	−0,90	−45,53	−1,57	−19,79

Dans les calculs de pouvoir rotatoire, il est donc nécessaire d'utiliser la formule (5), bien qu'elle repose sur l'utilisation d'une transformation qui n'est applicable que pour des fonctions propres.

2° Les fonctions d'onde obtenues à partir de calculs SCF CNDO/2 donnent des résultats en meilleur accord avec l'expérience que ceux fournis par les fonctions de la méthode d'Hückel étendue.

3° L'application des règles de Brewster ([9]) où l'on ne tient compte que d'une position conformationnelle du substituant doit se faire avec prudence. La figure montre l'importance de l'orientation du substituant isopropylidène (en position équatoriale) dans le cas de la molécule de limonène.



Le tableau II résume les premiers résultats obtenus :

TABLEAU II

Rotations moléculaires (en degré d'angle) calculées dans le vide, pour la longueur d'onde 5 461 Å.

Molécule	Configuration	Calculs CNDO/2 [formule (5)]	Modèle de Brewster ([9])	Expérience
CH_3	R (méthyle décalé)	+242°	+186°	([a]) (+154,2°) ([10])
CH_3	R (méthyle décalé)	−173°	− 93°	–
CH_3 CH_3	R-R (méthyles décalés)	−262°	−256°	[([a]), ([b])] −231,4° ([11])

([a]) molécules en équilibre conformationnel, mais avec une grande majorité de la forme correspondant aux substituants équatoriaux. L'application des valeurs calculées à l'équilibre donne 80 % de forme équatoriale (notre calcul) et 90 % (Brewster), alors que la valeur expérimentale est voisine de 85 % (2).

([b]) Valeur expérimentale obtenue pour $\lambda = 5\,893$ Å et ramenée à 5 461 Å par la relation de Drude simplifiée.

Ces résultats montrent qu'il est possible d'attribuer la configuration absolue d'une molécule, si l'on connait uniquement le signe du pouvoir rotatoire expérimental à partir du calcul « *a priori* », où les seules approximations faites portent sur l'évaluation des fonctions d'onde proprement dites ([12]). De plus, le calcul fournit dans le même temps les forces rotatoires, les rotations moléculaires et ne repose sur aucune hypothèse empirique. Il reste à évaluer la valeur de ce type de calcul dans le cas de molécules en équi-

libre conformationnel, travail qui doit être réalisé en relation avec les travaux expérimentaux entrepris au laboratoire de chimie organique structurale de l'Université de Provence ([3]), par R. Lauricella avec qui nous avons eu de très utiles discussions sur ce problème.

(*) Séance du 17 avril 1974.

([1]) Ce travail fait partie de la thèse de 3e Cycle que doit soutenir M. A. François devant l'Université de Provence.

([2]) (*a*) Y. PAO et D. P. SANTRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4157; (*b*) R. R. GOULD et R. HOFFMANN *Ibid.*, 92, 1970, p. 1813; (*c*) W. HUG et G. WAGNIERE, *Theor. Chim. Acta*, 18, 1970, p. 57; (*d*) A. IMAHURA, T. HIRANO, G. NAGATA et T. TSURUTA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 1972, p. 396; (*e*) D. J. CALDWELL et H. EYRING, *The Theory of Optical Activity*, Wiley-Interscience, 1971, p. 67 et 115.

([3]) R. LAURICELLA, Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Provence, 13397 Marseille-Cédex 4 (Travaux non publiés).

([4]) L. ROSENFELD, *Z. Phys.*, 52, 1928, p. 161.

([5]) W. J. KAUZMAN, J. E. WALTER et H. EYRING, *Chem. Rev.*, 26, 1940, p. 339 et références incluses.

([6]) A. MOSCOWITZ, *Adv. Chem. Phys.*, 4, 1961, p. 167.

([7]) J. A. POPLE et D. L. BEVERIDGE, *Approximate Molecular Orbital Theory*, Mc. Graw-Hill, New York, 1970.

([8]) R. HOFFMAN, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1397.

([9]) J. H. BREWSTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5493.

([10]) G. V. SMITH, J. A. ROOTH, D. S. DESAI, J. L. KOSCO, *J. Catal.*, 30, 1973, p. 79.

([11]) H. M. WALBORSKY, L. BARASH et T. C. DAVIS, *Tétrahedron*, 19, 1963, p. 2333.

([12]) L'utilisation de la méthode CNDO/S ([13]) qui donne une meilleure description des états excités devrait conduire à de meilleures valeurs calculées, comme dans le cas d'autres grandeurs physiques évaluées « *a priori* » ([14]).

([13]) J. DEL BENE et H. H. JAFFE, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 1807.

([14]) M. RAJZMANN et G. POUZARD, *Theor. Chim. Acta*, 32, 1973, p. 135.

Laboratoire de Chimie théorique structurale,
(*Équipe* n° 2 *du L. A.* n° 109),
U. E. R. de Chimie,
Centre de Saint-Jérôme,
Université de Provence,
13397 *Marseille-Cédex* 4.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Sur les complexes du glucose-6-phosphate avec les métaux de transition.* Note (*) de MM. **Marcel Asso** et **David Benlian**, présentée par M. Fernand Gallais.

Les complexes du glucose-6-phosphate (G-6-P) avec les ions Co^{2+} et Mn^{2+} ont été étudiés par potentiométrie. Les constantes de stabilité β_1 et β_2 correspondantes ont été déterminées pour des rapports métal/coordinat compris entre 0 et 5, ce qui a permis de calculer les proportions des différentes espèces en solution.

Le glucose-6-phosphate a une importance déterminante dans nombre de réactions biologiques. Les études des espèces qu'il forme avec les cations d'éléments de transition ne portent que sur les réactions d'hydrolyse (1) et ne donnent aucun résultat de structure moléculaire. Un des aspects essentiels du problème réside dans la connaissance exacte de la nature du complexe prépondérant dans des conditions expérimentales bien déterminées. La potentiométrie, permet de caractériser les espèces présentes en solution (2) sans modification des équilibres.

Les constantes de stabilité sont indispensables pour entreprendre des études structurales ultérieures. Les résultats établis sur les ions Co^{2+} et Mn^{2+}, cas particulièrement favorables, sont généralisables aux autres cations qui présentent une importance soit pour l'étude RMN (3) soit en raison de leur influence sur les réactions du G-6-P.

Le glucose-6-phosphate introduit sous forme de sel disodique est un produit « Calbiochem ». Les mesures potentiométriques ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre « Radiometer 4 », dans une enceinte thermostatée à 25 ± 0,1°C. La concentration en ester phosphorique a été maintenue constante égale à 0,0033 M, en milieu de force ionique constante 0,1 M.

Les courbes d'enregistrement du pH au cours de la neutralisation sont représentées sur la figure 1 pour plusieurs concentrations métalliques dans le cas des ions Mn^{2+}. Les courbes obtenues avec les ions Co^{2+} dans les mêmes conditions ont très sensiblement la même allure. On constate que l'abaissement du pH ne devient significatif qu'à partir du taux de neutralisation $x = 1$, où x représente le rapport du nombre de moles OH^- ajoutées à la concentration analytique L_t du coordinat. On démontre ainsi que la complexation ne devient importante qu'en présence de phosphate dibasique $(G\text{-}6\text{-}P)^{2-}$.

Nous avons utilisé pour déterminer le nombre de formes complexées la fonction de Bjerrum (4) qui est représentée dans notre cas par une courbe unique dépassant légèrement la valeur $\bar{n} = 1$. On peut donc envisager la formation des complexes mononucléaires successifs 1 : 1 et 1 : 2. Nous avons résolu le système d'équations :

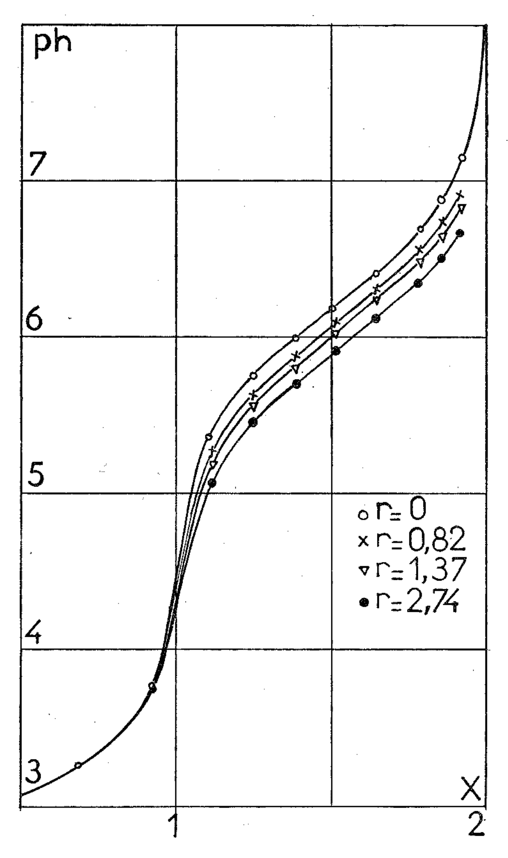
$$M_t = M + \beta_1 ML_2 + \beta_2 ML_2^2,$$

$$L_t = L_0 + L_1 + L_2 + \beta_1 ML_2 + 2\beta_2 ML_2^2,$$

$$L_t X = L_1 + 2L_2 + 2\beta_1 ML_2 + 4\beta_2 ML_2^2,$$

semblable à celui décrit dans un travail antérieur (2) avec la même symbolique.

La détermination simultanée des constantes β_1 et β_2 est effectuée selon une méthode paramétrique (5). La bonne convergence des courbes $\beta_1 = f(\beta_2)_{L_t, M_t}$ permet d'adopter une première série de valeurs. Ces valeurs sont ensuite améliorées par un calcul théorique



Courbes de neutralisation $pH = f(x, M_t)_{L_t}$ en milieu NaCl = 0,1 M pour différents rapports *r* métal/coordinat.

des courbes $pH = f(x, M_t)_{L_t}$. On obtient pour les systèmes suivants :

$$\text{G-6-P-Mn}^{2+} \left\{ \begin{array}{l} \beta_1 = 70 \pm 10, \\ \beta_2 = 60.10^3 \pm 10.10^3; \end{array} \right.$$

$$\text{G-6-P-Co}^{2+} \left\{ \begin{array}{l} \beta_1 = 75 \pm 5, \\ \beta_2 = 20.10^3 \pm 2.10^3. \end{array} \right.$$

A partir de ces résultats nous avons calculé le pourcentage des différentes espèces présentes en solution au cours de la neutralisation. On constate dans chaque cas que le complexe 1:1 $(\text{G-6-P-M})^0$ est prépondérant dans les solutions acides pour des pH < 5. Par contre, la forme 1 : 2 $[(\text{G-6-P})_2\,\text{M}]^{2-}$ est la plus stable à pH 7-8.

En conclusion, nous avons montré qu'il est possible de connaître exactement la forme prépondérante d'un complexe en solution. Cette étude nous servira pour la détermination de la conformation structurale par RMN d'un complexe formé entre le glucose-6-phosphate et un lanthanide à un pH donné.

(*) Séance du 17 avril 1974.

(1) C. A. Bunton et H. Chainovich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 4082.
(2) P. Bianco, M. Asso et J. Haladjian, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1971, p. 3943.
(3) C. C. Hinckley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 5160.
(4) J. Bjerrum, *Metal ammine formation in aqueous solutions*, Haase and Son, Copenhague, 1957.
(5) Martens, *Thèses*, Marseille, 1964.

Laboratoire de Chimie de Coordination,
Centre de Saint-Jérôme,
13497 *Marseille-Cedex* 4.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Structure cristalline et moléculaire du μ-oxalato-bis { tétrachlorostannate (IV) } de tétraéthylammonium.* Note (*) de MM. **Andrzej C. Skapski**, **Jacques-Émile Guerchais** et **Jean-Yves Calves**, présentée par M. Fernand Gallais.

Le complexe $\{(C_2H_5)_4N\}_2$ $\{Sn_2Cl_8(C_2O_4)\}$ cristallise dans le système monoclinique (**a** = 10,223 Å; **b** = 20,154 Å; **c** = 8,272 Å; β = 102,89°; groupe spatial : $P\,2_1/n$). L'anion dinucléaire est centrosymétrique. Le rôle de pont est assuré par le groupement oxalate qui intervient par l'intermédiaire de ses quatre atomes d'oxygène.

Plusieurs complexes de type $(Et_4N)_2$ $\{Sn_2X_8(C_2O_4)\}$ (X = Cl, Br, I) ont été obtenus au laboratoire ([1]). Nous rapportons dans cette Note les résultats de l'étude radiocristallographique relative au dérivé chloré. *A priori*, deux hypothèses de structure pouvaient être émises en ce qui concerne la géométrie de l'anion complexe. La première revenait à placer deux ponts « halogène » comme on les trouve dans les molécules de type $\{M_2Cl_{10}\}$ (M = Nb, Ta, Sb, ...) [([2]), ([3])]. Ceci n'est pas invraisemblable puisque l'existence de l'anion dinucléaire $\{Sn_2Cl_{10}\}^{2-}$ avait été suggérée dans les solutions d'acétonitrile ([4]). Cependant à l'état solide, R. F. Bryan ([5]) a montré la présence d'un ion monomère $\{SnCl_5\}^-$, alors que d'autre part J. A. Creighton et J. H. S. Green ([6]) interprètent les spectres de vibration suivant la symétrie bipyramide trigonale. La seconde hypothèse était celle d'un oxalate jouant le rôle de pont. Dans le but de faire le choix entre ces deux possibilités, l'étude radiocristallographique complète a été entreprise.

Le dérivé $\{(C_2H_5)_4N\}_2$ $\{Sn_2Cl_8(C_2O_4)\}$ cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres cristallins ont été déterminés à partir d'enregistrements diffractométriques. Les valeurs trouvées sont : **a** = 10,223 (2) Å; **b** = 20,154 (4) Å; **c** = 8,272 (2) Å; β = 102,89 (2)° V = 1661,4 Å^3; d_{mes} = 1,73 ± 0,02; **Z** = 2; d_{calc} = 1,74 ± 0,01; groupe spatial = $P\,2_1/n$.

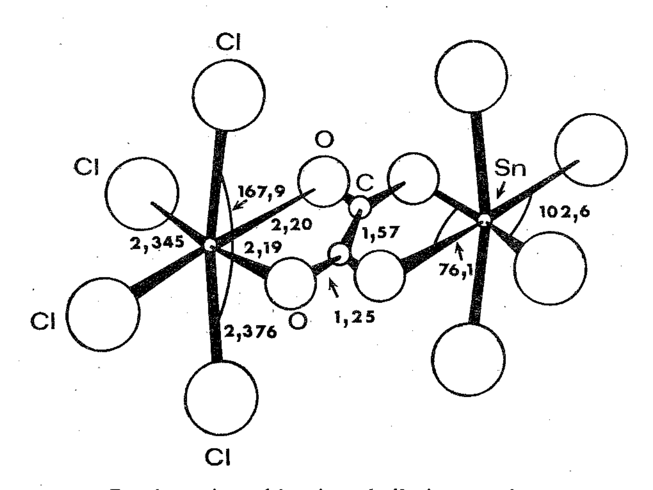
Les intensités ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles, associé à une anticathode au cuivre avec un filtre de nickel. La technique suivie pour la détermination de cette structure sera décrite ultérieurement ([7]). L'affinement réalisé jusqu'à présent a permis d'obtenir une valeur de **R** égale à 0,041. Le schéma rassemble les résultats préliminaires. L'anion complexe est centrosymétrique. Le rôle de pont est assuré par le groupe oxalate qui intervient par ses quatre atomes d'oxygène. L'étain (IV) exerce une coordinence octaédrique déformée. Les distances axiales Sn—Cl (2,374 et 2,377 Å) sont plus longues que les distances équatoriales (2,341 et 2,349 Å). Les longueurs des liaisons Sn—O sont de 2,19 et 2,20 Å. Les distances C—O (1,25 Å en moyenne) correspondent à un ordre de liaison compris entre 1 et 2.

C'est le premier cas de groupement C_2O_4 deux fois bidenté mis en évidence dans un anion complexe de l'étain (IV).

Mangia et coll. ([8]) viennent de caractériser, par diffraction des rayons X, une telle entité dans un composé moléculaire de l'étain (IV), de formule $\{Sn_2(NO_3)_2(C_6H_5)_4\{(C_3H_7)_2SO\}_2(C_2O_4)\}$, dans lequel la coordinence de l'ion métallique est égale à 7. L'existence d'un pont oxalate tétradenté a également été prouvée, par la même méthode, avec le fer dans $\{Fe(C_2O_4)(H_2O)_2\}$ ([9]), avec le cuivre dans $\{Cu(NH_3)_2(C_2O_4)\}$ ([10]), avec l'uranium dans $(NH_4)_2$ $\{U_2O_4(C_2O_4)_3\}$ ([11]), avec le titane dans

$\{Ti_2(C_2O_4)_3(H_2O)_6\}$, $4H_2O$ ([12]), et avec le ruthénium dans $\{Ru_2(py)_8(C_2O_4)\}(BF_4)_2$ ([13]). Récemment, nous avons proposé ([14]) son existence dans les ions fluorés du molybdène (VI) et du tungstène (VI) de type $\{M_2O_4F_4(C_2O_4)\}^{2-}$ (M = Mo, W).

A l'appui de cette structure, le spectre infrarouge ([1]) présente deux bandes d'absorption $\nu_{(Sn-Cl)}$ à 340 et 312 cm^{-1}. La présence d'un centre de symétrie sur le coordinat oxalate permet de comprendre que les vibrations de type « *u* » de ce groupe ont les intensités les plus importantes. Par suite de la coordination aux ions métalliques, elles sont déplacées par rapport à celles de l'oxalate ionique. Les vibrations de type « *g* » ont une intensité nulle ou très faible.



Représentation schématique de l'anion complexe.
Les distances sont données en angströms et les angles en degrés.
Les déviations standards estimées sont :
Sn—Cl, 0,003; Sn—O, 0,006; C—O, 0,012; C—C, 0,018 Å; Cl—Sn—Cl, 0,1; O—Sn—O, 0,2°.

Cet anion peut être considéré comme un complexe de type $\{SnCl_4(AA)\}^{2-}$ où AA représente le coordinat bidenté $\{SnCl_4(C_2O_4)\}^{2-}$.

Le comportement de l'oxalate en tant que pont tétradenté semble être un phénomène général puisque, outre les cas signalés ci-dessus, nous l'avons mis en évidence au laboratoire avec le vanadium (IV), le molybdène (V) et (VI) et le niobium (V) [([1]), ([15])].

L'un de nous (A. C. S.) a été aidé financièrement par le Conseil Suédois de Recherche pour les Sciences Naturelles.

(*) Séance du 22 avril 1974.

([1]) F. Le Floch, J. Sala-Pala et J. E. Guerchais (résultats non publiés).
([2]) F. A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, Londres, 1972, 3e éd., p. 938.
([3]) R. Heimburger et M. J. F. Leroy, Société chimique de France, Marseille, 1973.
([4]) M. Baaz, V. Gutmann et O. Kunze, *Monatsh.*, 93, 1962, p. 1142.
([5]) R. F. Bryan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 732.
([6]) J. A. Creighton et J. H. S. Green, *J. Chem. Soc.* (A), 1968, p. 808.
([7]) A. C. Skapski (résultat non publié).

(8) A. MANGIA, C. PELIZI et G. PELIZI, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1973, p. 2557.
(9) F. MAZZI et G. CARAVELLI, *Period. Mineral.*, 26, 1957, p. 269.
(10) J. CARAJ, *Chem. Commun.*, 1968, p. 904.
(11) N. W. ALCOCK, *Chem. Commun.*, 1968, p. 1327.
(12) M. G. B. DREW, G. W. A. FOWLES et D. F. LEWIS, *Chem. Commun.*, 1969, p. 876.
(13) P. T. CHENG, B. R. LOESCHER et S. C. NYBURG, *Inorg. Chem.*, 10, 1971, p. 1275.
(14) J. Y. CALVES, R. KERGOAT et J. E. GUERCHAIS, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1423.
(15) R. KERGOAT et J. E. GUERCHAIS (résultats non publiés).

A. C. S. :
Département de Chimie minérale,
Laboratoire d'Arrhenius,
Université de Stockholm,
S 104 05 *Stockholm,*
Suède;
J.-E. G. et J.-Y. C. :
Laboratoire de Chimie minérale,
Université
de Bretagne Occidentale,
6, *avenue Le Gorgeu,*
29283 *Brest-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Catalyse de l'hydrolyse de l'acétate de p-nitrophényle par les mercaptoalcoyl-2 benzimidazoles. Interprétation des résultats : un cas de catalyse bifonctionnelle.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Schoenleber** et M. **Pierre Lochon**, transmise par M. Georges Champetier.

Le calcul des constantes de vitesse spécifiques du second ordre montre que, dans la plupart des cas, on est en présence d'une catalyse nucléophile par ion thiolate. L'activité beaucoup plus forte du mercaptométhyl-2 benzimidazole peut être interprétée comme une catalyse bifonctionnelle dans laquelle l'hétérocycle joue le rôle d'une base générale augmentant la nucléophilie de la fonction thiol non ionisée.

Dans une Note précédente [1], nous avons rapporté les résultats de l'étude de l'action des mercaptoalcoyl-2 benzimidazoles I sur l'hydrolyse de l'acétate de *p*-nitrophényle au voisinage de la neutralité (pH 7 à 8) :

H N C–R–SH N

I

$R = -(CH_2)_n-$ $(n = 0, 1, 2, 3)$;

Symbole : BIM–R–SH ou I_m.

Ces composés catalysent la réaction considérée selon le schéma global

$$\text{Ester} + H_2O + I_m \rightleftarrows CH_3COOH + PhOH + I_m \overset{2H_2O}{\rightleftarrows} CH_3COO^{\ominus} + PhO^{\ominus} + 2\,H_3O^{\oplus}.$$

L'interprétation du phénomène nécessite l'introduction des constantes définies de la manière suivante :

$$V_{cat} = k'_1\,[\text{Ester}] = k'_2\,[I_m]_0\,[\text{Ester}]$$

$$= k_2\,[I_m]\,[\text{Ester}] = \frac{k'_2}{\alpha}\,[I_m]_0\,[\text{Ester}].$$

Le terme k_2 est la constante de vitesse spécifique et devient différent de la valeur k'_2 quand intervient la grandeur α exprimant qu'une partie seulement du catalyseur est active par suite d'un équilibre acide-base avec le milieu. Dans le cas d'une catalyse nucléophile pure, k_2 est indépendant du pH et caractérise l'espèce catalytique.

Précédemment [1] la détermination des constantes k'_2 a montré que la majeure partie des composés I avaient une activité nettement supérieure à celle d'un benzimidazole simple et qui paraissait être surtout la conséquence d'une catalyse nucléophile par ion thiolate. Cette hypothèse doit normalement, être vérifiée par l'invariance avec le pH de la constante spécifique de second ordre rapportée à l'anion, soit $k_2^{S^{\ominus}}$.

Parmi les différentes formes possibles du catalyseur dans le milieu réactionnel : BIM−R−SH, BIM−R−S$^{\ominus}$, $\overset{\oplus}{\text{BIM}}$−R−SH, $\overset{\oplus}{\text{BIM}}$−R−S$^{\ominus}$, la dernière est pratiquement inexistante (pK_{aI_m} et pK_{aSH} très différents) et la fraction ionisée de la fonction thiol est donnée par la combinaison des équations d'équilibre acide-base et de l'équation de bilan, soit

$$\alpha^{S^-} = \frac{K_a^{SH}}{K_a^{SH}+[H_3O^+]+[H_3O^+]^2/K_a^{Im}}.$$

En supposant prépondérante l'action de l'ion sulfure, la constante de vitesse spécifique caractérisant cette espèce catalytique est donnée par la relation

$$k_2^{S^-} = \frac{k_1'}{[\text{BIM}-\text{R}-\text{S}^-]} = \frac{k_2'[\text{I}_m]_0}{[\text{BIM}-\text{R}-\text{S}^-]} = \frac{k_2'}{\alpha^{S^-}}.$$

Les différentes valeurs obtenues pour chaque benzimidazolethiol sont réunies dans le tableau et leur examen permet de dégager les points importants suivants :

TABLEAU

Composé I		pH 7,6	7,8	8	8,2
pK_{I_m} = 4,28	k_2'	= 2,77	4,5	6,6	10,2
BIM−SH	α^{S^-}	= 0,029	0,045	0,07	0,107
pK_{SH} = 9,12	$k_2^{S^-}$	= 95,5	100	94,2	95,3
pK_{I_m} = 4,95	k_2'	= 134,1	182,4	238,2	295
BIM−CH_2−SH	α^{S^-}	= 0,11	0,16	0,24	0,33
pK_{SH} = 8,50	$k_2^{S^-}$	= 1 219	1 140	993	894
pK_{I_m} = 5,45	k_2'	= 8,85	13,9	21,6	35
BIM−$(CH_2)_2$−SH	α^{S^-}	= 0,0066	0,0105	0,016	0,026
pK_{SH} = 9,77	$k_2^{S^-}$	= 1 340	1 330	1 350	1 346
pK_{I_m} = 5,6	k_2'	= 9,3	14,6	22	35,5
BIM−$(CH_2)_3$−SH	α^{S^-}	= 0,005	0,0078	0,0118	0,019
pK_{SH} = 9,90	$k_2^{S^-}$	= 1 860	1 870	1 860	1 868
pK_{I_m} = 5,1	k_2'	= 11,3	16,4	25,4	35,8
BIM−CH (CH_3)−SH	α^{S^-}	= 0,09	0,13	0,20	0,28
pK_{SH} = 8,6	$k_2^{S^-}$	= 125,5	126	127	127

k_2' et k_2 : en $l.mol^{-1}.\ min^{-1}$.

1. La plupart des valeurs $k_2^{S^-}$ sont invariantes avec le pH et avec une excellente précision. Seul le composé contenant un unique segment méthylène BIM−CH_2−SH conduit à une décroissance importante. Dans la majeure partie des cas, on peut donc affirmer la présence prépondérante d'une catalyse nucléophile par ion thiolate. Il faut néanmoins remarquer que la valeur k_2' utilisée pour le calcul de $k_2^{S^-}$ est la constante globale de vitesse comprenant la double possibilité de catalyse (deux sites nucléophiles) de chaque composé I,

$k'_2 = k'^{S^-}_1 + k'^{Im}_2$. En toute rigueur, il paraît plus exact de partir de $k'^{S^-}_2$, c'est-à-dire de retrancher la contribution de la partie benzimidazole. Lorsque l'on opère de cette manière, les nouvelles valeurs de $k^{S^-}_2$ varient assez sensiblement avec le pH et la précision obtenue en prenant la valeur k'_2 globale tend à confirmer l'exactitude du calcul initial. Diverses interprétations sont possibles : difficulté d'évaluer k'^{Im}_2 avec précision car cette valeur est très faible (entre 0 et 5 l.mole^{-1}.min^{-1}) ou possibilité d'une inhibition de l'action du cycle par une interaction interne thiol-cycle.

2. Il est impossible de définir une constante $k^{S^-}_2$ pour le composé BIM$-CH_2-$SH qui présente une activité anormalement élevée. Si on porte sur un graphique log $k^{S^-}_2$ en fonction de pK^{SH}_a de ces composés et d'autres thiols de nature différente opérant principalement par catalyse nucléophile de l'anion comme la cystéamine, le benzylmercaptan ou l'acide thiolglycolique, on observe que la plupart des points se placent sur une droite moyenne. On définit ainsi une corrélation de Brönsted s'exprimant par la relation

$$\log k_2 = 0{,}55\, pK_a - 2{,}27$$

légèrement différente de celle établie par W. Ogilvie et coll. (2) dans d'autres conditions expérimentales. Deux points sont en-dessous de cette droite : celui du BIM$-$SH qui existe en équilibre avec la forme thione et celui du composé BIM$-$CH$(CH_3)-$SH, thiol secondaire d'encombrement stérique différent.

Au contraire, les points représentatifs du composé BIM$-CH_2-$SH se situent nettement au-dessus de cette droite et ce produit particulier possède un pouvoir catalytique très supérieur à celui d'un thiol simple de même pK_a ($k^{S^-}_2$ théorique de 260 l.mole^{-1}.min^{-1}).

Une interprétation de ce résultat est d'envisager, comme dans le cas des modèles de F. Schneider (3) la possibilité d'une catalyse bi-fonctionnelle superposée à la catalyse nucléophile classique de l'anion. Elle met en jeu une coopération entre le noyau imidazole et le groupe thiol non ionisé dont l'attaque nucléophile sur le carbone sp^2 de l'ester est facilitée par l'assistance basique du cycle. Cette première étape serait ensuite suivie d'une série d'intermédiaires peu stables s'hydrolysant rapidement.

Si cette hypothèse est exacte, la possibilité de coopération entre les deux fonctions ne paraît pas, cependant, liée uniquement à la facilité stérique de formation d'un cycle par pont hydrogène, mais plutôt à un bon accord entre la basicité de l'hétérocycle et l'acidité de la fonction thiol aidant le transfert protonique au moment de l'attaque. Cette influence du pK_a n'apparaît pas dans les modèles de F. Schneider, d'activité plus faible.

Pour caractériser cet effet catalytique particulier par une constante de vitesse spécifique, une mesure de k'_2 effectuée à un pH assez bas comme 7,2 constitue une bonne approximation car la contribution de la forme sulfure est faible dans ce domaine ($\alpha_{S^-} \approx 0{,}05$). La valeur

trouvée $k'_2 = 70$ l.mole^{-1}.min^{-1} représente, comme nous l'avons dit pécédemment un des catalyseurs les plus puissants connus à l'heure actuelle parmi les composés synthétiques et au voisinage de la neutralité.

(*) Séance du 1er avril 1974.

(1) J. Schoenleber et P. Lochon, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1293.
(2) J. W. Ogilvie, J. T. Tildon et B. S. Strauch, *Biochemistry*, 3, 1964, p. 754.
(3) F. Schneider, *Z. Physiol. Chem.*, 348, 1967, p. 1034-1042; 349, 1968, p. 1525-1528 et 350, 1969, p. 1653-1661.

Laboratoire
de Chimie-Physique macromoléculaire,
C. N. R. S., E. R. A. n° 23,
E. N. S. I. C.,
1, *rue Grandville,*
54000 *Nancy.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation des dérivés amidés de la phosphorylcholine.* Note (*) de MM. **Henri Zamarlik, Nguyen Thanh Thuong** et **Pierre Chabrier**, présentée par M. Henri Normant.

Le chlorure de N-(phosphorylcholine)-N, N, N-triméthylammonium d'un accès facile réagit avec les amines et les amino-alcools pour conduire aux phosphoramides correspondants.

Nous avons décrit (1) une méthode de préparation des dérivés de la phosphorylcholine (II) par action de la triméthylamine sur les dioxaphospholannes-1.3.2 (I).

(*a*)

$$\mathrm{A}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{\mathrm{P}}}\!\begin{array}{l} \diagup O-CH_2 \\ \quad\quad\ | \\ \diagdown O-CH_2 \end{array} + NM_3 \rightarrow \mathrm{A}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{\mathrm{P}}}\!\begin{array}{l} \diagup O-CH_2-CH_2-\overset{+}{N}Me_3 \\ \diagdown O^- \end{array}$$

(I) (II)

Cette méthode n'est pas générale pour les phosphoramides (I), A = $-$NRR'). En effet le CH_2 en α de la fonction ester est désactivé à la fois par l'effet +M du doublet libre de l'azote et par la nature des substituants sur ce dernier de telle sorte que la vitesse de la réaction (*a*) peut être très lente.

De plus la réaction d'un chlorure d'acide tel que (III) sur les composés polyfonctionnels comme les « amino-alcools » n'est pas sélective (2) et conduit à un mélange d'esters et d'amides instables difficiles à séparer.

L'accès aux phosphoramides (II) dérivés des amines et des amino-alcools devient facile à partir du chlorure de N-(phosphorylcholine) N, N, N-triméthylammonium (V).

Ce nouveau réactif s'obtient très commodément et avec d'excellents rendements lorsque l'on fait réagir en milieu acétonitrile le chloro-2-oxo-2-dioxaphospholanne-1.3.2 (III) sur la triméthylamine anhydre en excès.

$$\begin{array}{l} \ulcorner O \\ \llcorner O \end{array}\!\!\rangle \overset{}{\underset{\underset{O}{\|}}{P}}\,Cl \xrightarrow{NMe_3} \left[\begin{array}{l} \ulcorner O \\ \llcorner O \end{array}\!\!\rangle \underset{\underset{O}{\|}}{P}-\overset{+}{N}Me_3\right] Cl^- \xrightarrow{NMe_3} Me_3\underset{+}{N}-CH_2CH_2-O-\underset{{}^-O\ \ \underset{O}{\|}}{P}-\overset{+}{N}Me_3\ Cl^-$$

(III) (IV) (V)

La première étape rapide conduit au complexe intermédiaire (IV) qui, insoluble dans le milieu réactionnel, précipite; la deuxième étape plus lente nécessite environ 36 h de réaction vers 45-50°C.

Le spectre RMN (H) du composé (V) (F ~ 150°C avec décomposition) effectué très rapidement en solution dans l'eau lourde comporte un doublet attribué à $P-\overset{+}{N}-(CH_3)_3$ [$\delta = 3{,}2.10^{-6}$, $\mathcal{J}$ (P → H) = 8 Hz]. Ce doublet disparaît en quelques minutes par hydro-

lyse de la liaison P–N et le nouveau spectre enregistré correspond alors au mélange équimoléculaire de phosphorylcholine et de chlorhydrate de triméthylamine. L'analyse centésimale confirme la formule (V).

ACTION DU CHLORURE DE N-(PHOSPHORYLCHOLINE) N, N, N-TRIMÉTHYLAMMONIUM (V) SUR LES AMINES. — Si l'on fait réagir à la température ambiante le composé (V) sur une amine primaire ou secondaire, soit en milieu acétonitrile, soit sans milieu intermédiaire dans un excès d'amine, on obtient le phosphoramide (VI). La réaction est exothermique avec les amines aliphatiques; l'aniline nécessite une température réactionnelle de l'ordre de 50-60°C.

$$\overset{+}{Me_3N}CH_2-CH_2-O-\underset{\underset{-O\quad O}{/\,\|}}{P}-\overset{+}{N}Me_3Cl^-+RR'NH$$

(V)

$$\rightarrow \overset{+}{Me_3N}CH_2-CH_2-O\!\!\searrow\!\! \underset{\underset{O}{\|}}{P}-NRR'+HCl, NMe_3 \quad (-O\!\nearrow)$$

(VI)

Lorsque la réaction est terminée, après 2 à 3 h, le mélange réactionnel est versé dans l'eau, puis la solution aqueuse est passée sur une colonne de résine fortement basique afin d'éliminer l'ion chlorure. On extrait l'amine en excès avec du chloroforme, chasse l'eau puis reprend le résidu dans l'acétone dans lequel le phosphoramide (VI) cristallise. Il est ensuite purifié par recristallisation dans l'isopropanol ou le nitrométhane.

Les composés phosphoramidés (VI) dans lesquels

$$-NRR' = -NMe_2, \quad F\,246^0C; \qquad -NRR' = NHC_6H_5, \quad F\,230^0C;$$

$$-NRR' = C_6H_5-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-NH, \quad F\,210^0C;$$

ont été préparés.

ACTION DU CHLORURE DE N-(PHOSPHORYLCHOLINE)-N, N, N TRIMÉTHYLAMMONIUM SUR LES AMINO-ALCOOLS

(VII) (VIII)

Rosenberg ([3]) a décrit une méthode de phosphorylation sélective des fonctions aminées par le dérivé diphosphorylé de l'imidazole (VII). Plus récemment Vilkas et ses collaborateurs ([4]) utilisent le chlorure de N-phosphoryl N'-méthyl imidazolium (VIII) pour préparer les dérivés N-phosphorylés de composés aminés.

De même, l'action du composé (V) sur les amino-alcools permet d'obtenir aisément les phosphoramides (IX).

$$\underset{(V)}{Me_3\overset{+}{N}CH_2-CH_2-O-\underset{\substack{\diagup\,\| \\ -O\quad O}}{P}-\overset{+}{N}Me_3, Cl^-} + HRN-\left(\underset{R'\quad R''}{\overset{C}{\wedge}}\right)_n-OH$$

$$\rightarrow \underset{(IX)}{Me_3\overset{+}{N}CH_2-CH_2-O\diagdown \atop -O\diagup} \underset{\substack{\| \\ O}}{P}-\underset{\substack{| \\ R}}{N}-\left(\underset{R'\quad R''}{\overset{C}{\wedge}}\right)_n-OH$$

La réaction est exothermique et l'on procède à l'isolement du composé (IX) comme il a été indiqué pour les amines.

Les spectres RMN protoniques des composés (IX *b*) et (IX *c*) par exemple comportent un doublet caractéristique dû au reste « $P-N-CH_3$ » ($\delta \simeq 2{,}5.10^{-6}$) et dont l'intensité correspond à 3 protons. De plus l'absence de fonction aminée libre et l'analyse centésimale confirment la structure (IX).

$$Me_3\overset{+}{N}CH_2-CH_2-O\diagdown \atop -O\diagup \underset{\substack{\| \\ O}}{P}-\underset{\substack{| \\ R}}{N}-\left(\underset{R'\quad R''}{\overset{C}{\wedge}}\right)_n-OH$$

	$-\underset{\substack{| \\ R}}{N}-\left(\underset{R'\quad R''}{\overset{C}{\wedge}}\right)_n-OH$	F (°C)	RMN (H) : D_2O
(IX *a*).........	$-\underset{\substack{| \\ H}}{N}-CH_2-CH_2-OH$	165-168	–
(IX *b*).........	$-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{N}-CH_2-CH_2-OH$	220	$N-CH_3$: $\delta = 2{,}6.10^{-6}$, $\mathcal{J} = 9$ Hz
(IX *c*).........	$-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{N}-\overset{\substack{CH_3 \\ |}}{CH}-\underset{\substack{| \\ C_6H_5}}{CH}-OH$	212	$N-CH_3$: $\delta = 2{,}4.10^{-6}$, $\mathcal{J} = 8$ Hz
(IX *d*).........	$-\underset{\substack{| \\ H}}{N}-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-(CH_2)_3\underset{\substack{| \\ CH_3}}{\overset{\substack{CH_3 \\ |}}{C}}-OH$	184	–

Ces résultats sont en accord avec la faible réactivité du composé (V) vis-à-vis des alcools. Ainsi, contrairement aux amines et aux amino-alcools qui donnent avec (V) des réactions exothermiques, seuls les premiers termes des alcools primaires réagissent lentement avec (V) et nécessitent des températures réactionnelles beaucoup plus élevées.

(*) Séance du 8 avril 1974.

([1]) P. CHABRIER, N. T. THUONG et D. LEMAÎTRE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1802.
([2]) R. GREENHALG et M. A. WEINBERGER, *Canad. J. Chem.*, 45, 1967, p. 495-500.
([3]) T. RATHLEV et T. ROSENBERG, *Archiv. Biochem. Biophys.*, 65, 1956, p. 319; T. ROSENBERG, *Archiv. Biochem. Biophys.*, 105, 1964, p. 315.
([4]) E. GUIBÉ-JAMPEL, M. WAKSELMAN et M. VILKAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 1308.

Centre Marcel Delépine,
Chimie organique du Phosphore,
C. N. R. S.-S. A. B.,
45045 *Orléans-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Thermolyse d'azido chromènes : Synthèse de benz (f) oxazépines*-1.3. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Le Roux**, **Jean-Claude Cherton** et **Paul-Louis Desbene**, présentée par M. Henri Normant.

Les azidochromènes, obtenus par attaque nucléophile de l'azoture de sodium sur les perchlorates de chromylium, se réarrangent sous l'action de la chaleur en azote moléculaire et benz (*f*) oxazépines 1.3.

Nous reportons ici une nouvelle méthode de synthèse de benzoxazépines-1.3 III, fondée sur la thermolyse d'azido-2 chromène-3.

1. Résultats. — L'action de l'azoture de sodium sur des solutions de sels de chromylium I dans le diméthylformamide ou l'acétonitrile se traduit par la formation d'azides chroméniques II (*fig.* 1).

Fig. 1

Dans le cas des chromyliums disubstitués en 2.3 I (*a*) (R = CH_3, R' = H), I (*b*) (R = C_6H_5, R' = H) les azides correspondants ont pu être isolés (97 %) sous forme de cristaux incolores [F_i déc. = 39°C pour II (*a*), F_i déc. = 95°C pour II (*b*)]. Dans le cas du diphényl-2.4 chromylium I (*c*) il ne nous a pas été possible de cristalliser l'azide correspondant, et seule une résine a pu être obtenue (92 %). Néanmoins, la présence dans le spectre infrarouge de cette résine d'une bande à 2 100 cm^{-1}, témoigne de la présence de l'azide II (*c*) attendu.

Le chauffage des azides II en solution dans la décaline, se traduit par un dégagement stœchiométrique d'azote et par la formation des benzoxazépines III. Ces dernières sont purifiées par chromatographie sur alumine et sont ainsi isolées sous forme de cristaux jaunes [III (*a*) (80 %), F_i = 78°C; III (*b*) (80 %), F_i = 98°C; III (*c*) (70 %), F_i = 120°C].

2. Structure des composés nouveaux. — Les propriétés spectroscopiques des azides II (*a*) et II (*b*) nous ont conduits à leur attribuer la structure d'azido-2 chromène-3, 2-3 disubstitués.

On relève en effet dans leurs spectres d'absorption infrarouge une bande à 2 100 cm^{-1} attribuable à un groupement $-N_3$. Leur absorption ultraviolette [$\lambda_{max\ nm}$ (log ε max) = 300 (3,52), 260 (3,95) pour II (*a*), 312 (3,9), 285 (4,09) pour II (*b*)] est compatible avec un squelette de chromène-3, et incompatible avec un squelette de chromène-2, qui pouvait également être attendu ([1]). Enfin, le spectre de RMN ^1H de II (*a*)

montre l'existence d'un couplage allylique (J = 1,5 Hz) entre le groupement méthyle *d* ($1{,}66.10^{-6}$) et le proton oléfinique *m* ($6{,}4.10^{-6}$) et indique par là l'existence d'une insaturation en 3-4 chez II (*a*). Le fait que le signal de résonance de l'hydrogène oléfinique ne soit pas un quadruplet mais un multiplet mal résolu, peut être attribué à l'existence de couplages de type « péri » et « épi » avec les protons aromatiques situés en 5 et en 8.

Parmi les benzoxazépines III obtenues, seul le composé III (*a*) était déjà connu ([2]). Buchardt l'avait préparé par irradiation du N-oxyde de phényl-1 méthyl-3 isoquinoléine. La reproduction de cette synthèse nous a permis d'identifier les deux composés ([3]).

Tableau I

	III (*a*)	III (*b*)	III (*c*)
Infrarouge (KBr), $\nu_{C=N}$ (cm^{-1}).....	1 630	1 635	1 625
Ultraviolet (éthanol)..............	337 (3,83)	346 (3,89)	342 (4,05)
$\lambda_{max\, mn}$ (log ε max)................	242 (4,32)	260 (4,49)	240 (4,35)

RMN ^{1}H, (CCl_4), $\delta.10^{-6}$, réf. TMS

III (*a*).......	(2 H) *m* : 8,25 à 8,45; (7 H) *m* : 7,15 à 7,8; (1 H) *q* : 6,35; (3 H) *d* : 2,2, J = 1 Hz
III (*b*).......	(2 H) *m* : 8,2 à 8,5; (2 H) *m* : 7,7 à 8,1; (10 H) *m* : 7 à 7,8; (1 H) *s* : à 6,85
III (*c*).......	(2 H) *m* : 8,6 à 8,8; (13 H) *m* : 7 à 7,7;

RMN ^{13}C, ($CDCl_3$), $\tau.10^{-6}$, réf. TMS

	C_2	C_4	C_5	C_7	C_9	C_{10}	C_{11}
III (*a*)....................	150,70	146,06	116,27	125,05	120,44	151,73	130,51
III (*b*)....................	151,12	146,48	115,81	125,20	120,57	151,48	130,50
III (*c*)....................	152,94	135,47	127,56	124,92	120,94	153,08	131,45

Masse, 70 eV, M^+ (%)

	M	([a])	([b])	([c])	([d])	([e])
III (*a*)......................	235 (73)	194 (15)	132 (100)	131 (92)	103 (9)	103 (9)
III (*b*)......................	297 (45)	–	194 (100)	–	165 (45)	103 (4)
III (*c*)......................	297 (40)	–	194 (100)	–	165 (40)	103 (10)

([a]) $M-CH_3CN$.
([b]) $M-C_6H_5CN$.
([c]) $M-C_6H_5CN-H^{\bullet}$.
([d]) $M-C_6H_5CN-H^{\bullet}-CO$.
([e]) C_6H_5CN.

Les appareils suivants ont été utilisés : (infrarouge) « Perkin Elmer » 357, (ultraviolet visible) « Varian Techtron » 635, (RMN ^{1}H) « Varian » A-60, (RMN ^{13}C) « Varian » XL 100, (masse) « AEI » MS 30.

Les enregistrements des spectres de RMN ^{13}C et de masse sont respectivement dus à Mlle O. Convert et à M. J. Berthelot. (Centre de Spectrochimie de Paris VI).

Les propriétés spectroscopiques des benzoxazépines sont résumées dans le tableau. L'attribution partielle des signaux de résonance ^{13}C des composés III a été réalisée en utilisant les données de la littérature, en procédant à l'enregistrement de spectres « hors résonance », et, pour ce qui est de III (*a*) en irradiant sélectivement le proton situé en 5.

Les spectres de masse des composés III sont en accord avec les structures proposées et la fragmentation observée peut être rationalisée selon le mécanisme proposé par Djerassi [2] (*fig.* 2).

Fig. 2

Nous avons en effet vérifié que le pic le plus important (30 %) des phényl-2 et phényl-3 benzofuranne $M^{\cdot +} = 194$ (100 %) se situe à 165 et correspond globalement à la perte de HCO. Toutefois il nous paraît hasardeux de postuler la formation d'un radical cation benzocyclopropanique [2] et d'écarter ainsi l'hypothèse selon laquelle le carbone éliminé appartiendrait au cycle benzénique.

Une confirmation supplémentaire à l'attribution de la structure de benz (*f*) oxazépine-1.3 aux composés III (*a*) et III (*b*) est fournie par leur hydrolyse acide (HCl/AcOH) qui conduit respectivement au méthyl-2 benzofuranne IV (*a*) (50 %) et au phényl-2 benzofuranne IV (*b*) (75 %) (*fig.* 3).

Fig. 3

3. Discussion. — La formation des benzoxazépines III par chauffage des azides I peut être interprétée comme un réarrangement de Schmidt où le sel d'oxonium I et l'azide II intermédiaire auraient été isolés (équation 1). Elle peut également être envisagée comme résultant de l'ouverture d'un intermédiaire azabicyclobutanique VII formé, soit directement par insertion d'un nitrène V (équation 2) [7] soit à partir de triazine VI formée par addition dipolaire 1-3 sur la liaison oléfinique (équation 3) [8] (*fig.* 4).

Fig. 4

Dans les conditions où nous opérons (θ = 135°C) il n'est évidemment pas question d'isoler des intermédiaires tels que VI ou VII. C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude

de la photolyse des azides I à basse température. Nous avons observé (C. C. M.) qu'à côté des benzoxazépines III se formait une seconde espèce, instable, dont l'étude est en cours.

Parallèlement à cette étude photochimique, nous avons entrepris l'étude des réarrangements des azides obtenus par attaque nucléophile de l'azoture de sodium sur les sels de pyrylium, de thiopyrylium et d'isochromylium, étude dont les résultats feront l'objet d'une prochaine communication.

(*) Séance du 8 avril 1974.

(1) J.-J. Basselier, Nguyen Kim Cuong et F. Fournier (sous presse).

(2) O. Buchardt, C. Lohse, A. M. Duffield et C. Djerassi, *Tetrahedron Letters*, n° 29, 1967, p. 2741.

(3) Signalons au passage que la méthode de synthèse de la phényl-1 méthyl-3 isoquinoléine décrite par Whaley et Hartung (4), Fitton et Smalley (5) est absolument inefficace et n'a jamais conduit à l'amine décrite. Cette supercherie a heureusement été récemment dénoncée alors que nous tentions vainement de reproduire la synthèse décrite (6).

(4) W. M. Whaley et W. H. Hartung, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 650.

(5) A. O. Fitton et R. K. Smalley, *Practical Heterocyclic Chemistry*, Academic Press, New York, N. Y., 1968.

(6) S. Goszczynski et T. Kopczynski, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 1245.

(7) A. H. Hortmann et J. E. Martinelli, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 6205.

(8) A. L. Logothetis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 749.

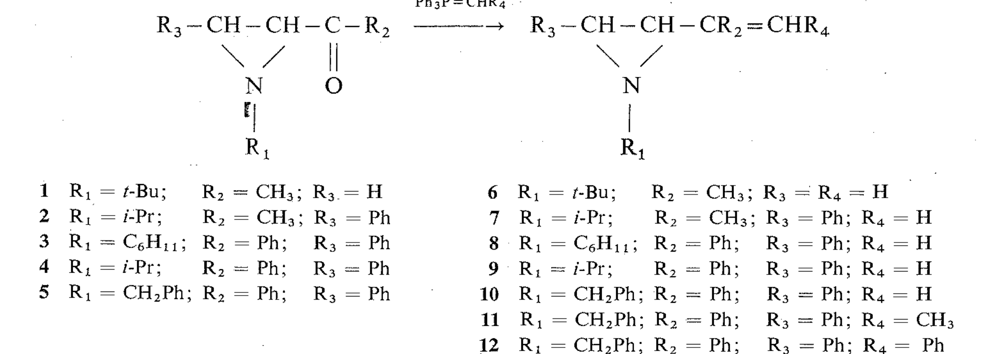
Laboratoire de Chimie organique Structurale,
Bât. F,
4. *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et ouverture thermique de vinylaziridines.*

Note (*) de M. **Daniel Borel**, Mme **Yvonne Gelas-Mialhe** et M. **Roger Vessière**, présentée par M. Henri Normant.

L'action de divers phosphorannes sur des acyl-2 aziridines permet la synthèse de vinyl-2 aziridines dont la stéréochimie est étudiée. Ces composés s'isomérisent thermiquement en pyrrolines-2.

Par action de phosphorannes sur les acyl-2 aziridines **1** à **5**, on accède, avec un rendement compris entre 40 et 70 %, aux vinyl-2 aziridines **6** à **12**.



1	$R_1 = t$-Bu;	$R_2 = CH_3$;	$R_3 = H$	
2	$R_1 = i$-Pr;	$R_2 = CH_3$;	$R_3 = Ph$	
3	$R_1 = C_6H_{11}$;	$R_2 = Ph$;	$R_3 = Ph$	
4	$R_1 = i$-Pr;	$R_2 = Ph$;	$R_3 = Ph$	
5	$R_1 = CH_2Ph$;	$R_2 = Ph$;	$R_3 = Ph$	
6	$R_1 = t$-Bu;	$R_2 = CH_3$;	$R_3 = R_4 = H$	
7	$R_1 = i$-Pr;	$R_2 = CH_3$;	$R_3 = Ph$;	$R_4 = H$
8	$R_1 = C_6H_{11}$;	$R_2 = Ph$;	$R_3 = Ph$;	$R_4 = H$
9	$R_1 = i$-Pr;	$R_2 = Ph$;	$R_3 = Ph$;	$R_4 = H$
10	$R_1 = CH_2Ph$;	$R_2 = Ph$;	$R_3 = Ph$;	$R_4 = H$
11	$R_1 = CH_2Ph$;	$R_2 = Ph$;	$R_3 = Ph$;	$R_4 = CH_3$
12	$R_1 = CH_2Ph$;	$R_2 = Ph$;	$R_3 = Ph$;	$R_4 = Ph$

A notre connaissance, aucune vinylaziridine n'a été préparée par la méthode de Wittig. La seule réaction de ce type mentionnée dans la littérature ([1]) conduit à la formation d'une imine; elle concerne l'action de l'éthoxycarbonyl-méthylènetriphénylphosphoranne sur la *p*-nitrophényl-2 benzoyl-3 aziridine *trans* :

$$p\text{-}NO_2C_6H_4-\underset{\diagdown\ N(H)\ \diagup}{CH-CH}-CO-Ph+Ph_3P=CHCOOEt$$

$$\rightarrow p\text{-}NO_2-C_6H_4-CH=N-CH_2-\overset{Ph}{\underset{\underset{COOEt}{|}}{\overset{|}{C}=CH}}$$

Les acylaziridines utilisées dans cette étude sont pour la plupart connues et leur stéréochimie a été précisée par RMN [([2]) à ([4])]. Les structures des vinylaziridines **6** à **12** ont été établies par examen de leurs spectres de RMN rassemblés dans le tableau; la configuration *cis* ou *trans* des atomes d'hydrogène en position 2,3 est déduite de la valeur de leur constante de couplage ([5]).

TABLEAU

Spectres RMN [1] des aziridines et pyrrolines

Produit	Solvant	R_1	R_2	R_3	R_4	δH-2	δH-3	δH-4 et δH-4′	δR_1	δR_2	δR_4	J_{2-3}	$J_{4-4'}$	J_{2-4}	J_{3-4}
6...	$CDCl_3$	*t*-Bu	CH_3	H-3	H-4′	1,2 à 2,4		4,75 m et 4,92 m	0,95	1,60	–	–	–	–	–
7...	$CDCl_3$	*i*-Pr	CH_3	Ph	H-4′	2,16	2,65	4,73 m et 4,96 m	1,16 dd et 1,70 m	1,41 m	–	6,80	–	0,5	–
	C_6H_6	–	–	–	–	1,95	2,45	4,79 m et 5,18 m	1,05 dd et 1,50 m	1,35 m	–	–	–	–	–
8...	CCl_4	C_6H_{11}	Ph	Ph	H-4′	2,92 m		5,48 m	1 à 1,80	–	–	–	–	–	–
	C_6H_6	–	–	–	–	2,6 à 2,9 m		5,25 m	–	–	–	–	–	–	–
9...	$CDCl_3$	*i*-Pr	Ph	Ph	H-4′	2,56	2,90	5,42 m	1,18 d et 1,88 m	7 à 7,50	–	6,60	–	–	–
	C_6H_6	–	–	–	–	2,41	2,68	5,40 et 5,60	1,12 dd et 1,59 m	–	–	–	2,3	1	–
10...	$CDCl_3$	CH_2 Φ	Ph	Ph	H-4′	2,75	3,05	5,40 m	3,8 s et 7 à 7,5	7 à 7,50	–	6,60	–	–	–
	C_6H_6	–	–	–	–	2,55	2,78	5,39 et 5.58	3,51 s	–	–	–	2,1	1	–
11 *a*.	$CDCl_3$	CH_2 Φ	Ph	Ph	CH_3	2,80 pic large		5,65 q	3,7 AB et 7 à 7,5	7 à 7,50	1,62 d J = 7,4	–	–	–	–
11 *b*.	$CDCl_3$	CH_2 Φ	Ph	Ph	CH_3	2,65	2,92	5,95 q	3,67 AB et 7 à 7,5	7 à 7,50	1,45 d J = 7,4	6,50	–	<1	–
12 *a*.	$CDCl_3$	CH_2 Φ	Ph	Ph	Ph	3,20	2,88	6,53	3,8 AB et 7 à 7,6	7 à 7,60	7 à 7,60	6,4	–	2	–
12 *b*.	$CDCl_3$	CH_2 Φ	Ph	Ph	Ph	2,70	2,96	6,88	3,75 AB et 7 à 7,6	7 à 7,60	7 à 7,60	6,4	–	<1	–
13...	$CDCl_3$	*i*-Pr	CH_3	Ph	–	5,72	4,25	2,50 à 3,20	0,98 dd et 1,80	1,65	–	–	–	–	10 et 11,5
14...	$CDCl_3$	*i*-Pr	Ph	Ph	–	6,68	4,48	2,30 à 3,40	1,08 dd et 1,65 m	7 à 7,50	–	–	–	–	10,8 et 11,8
15...	$CDCl_3$	CH_2 Φ	Ph	Ph	–	6,48	4,22	2,20 à 3,40	3,82 AB et 7 à 7,5	7 à 7,50	–	–	–	–	2,4 et 9,6

[1] Les déplacements chimiques sont donnés en partie par million, les constantes de couplage en hertz.
m : multiplet; d : doublet; dd : double doublet; q : quartet; s : singulet; AB : spectre AB.

Les cétones **2** et **4**, sous forme d'un mélange des deux isomères *cis* et *trans*, réagissent sur le méthylènetriphénylphosphoranne en donnant respectivement les aziridines **7** et **9** de configuration *cis*. L'aziridine **10** *cis* est également le seul isomère formé par action du même phosphorane sur la cétone **5** *cis*. Il ne nous est pas possible de préciser pour l'instant la géométrie de l'aziridine **8** obtenue par action du méthylènetriphénylphosphoranne sur la cétone **3** *trans*, la multiplicité du signal des protons H-2 et H-3 n'étant pas observable sur le spectre.

L'éthylidènetriphénylphosphoranne réagit sur la cétone **5** *cis* en conduisant aux composés **11** *a* et **11** *b* dans le rapport 75/25. La mauvaise résolution du signal des protons H-2 et H-3 du produit **11** *a* sur le spectre effectué dans $CDCl_3$ ou C_6H_6 nous interdit l'attribution d'une stéréochimie précise. Chez l'isomère **11** *b* les deux protons du cycle sont en relation *cis*, mais il ne nous est pas possible de préciser la configuration Z ou E de la double liaison.

Deux isomères **12** *a* et **12** *b* sont obtenus par action du benzylidènetriphénylphosphoranne sur la cétone **5** *cis*; chez ces deux vinylaziridines, les deux protons du cycle sont en position *cis* ($J_{H\text{-}2,\,H\text{-}3}$ = 6,4 Hz). Le signal du proton H-2 de l'aziridine **12** *a* est situé à champ faible par rapport à celui de l'isomère **12** *b*. Les modèles moléculaires montrent que le proton H-2 se trouve dans le plan du substituant R_4 = Ph lorsque la double liaison est de configuration Z; cette situation doit entraîner un déplacement du signal H-2 vers les champs faibles. En conséquence, les substituants de la double liaison sont en relation Z dans l'aziridine **12** *a*, E dans l'isomère **12** *b*.

L'étude de la réactivité thermique des aziridines **6** à **12** a été abordée. La littérature signale quelques réactions d'isomérisation thermique de vinylaziridines [([6]) à ([14])]. Dans la plupart des cas les auteurs observent une rupture de la liaison C—N du cycle conduisant à la formation d'une pyrroline-3. Heine ([8]) signale cependant que la (*p*-nitrobenzoxycarbonyl)-1 vinyl-2 aziridine s'isomérise par chauffage en pyrroline-2, réaction impliquant la rupture de la liaison C—C du cycle. Chauffées à 160° pendant 2 h les aziridines **7**, **9** et **10** conduisent à un seul produit identifié à une pyrroline-2 :

7 R_1 = *i*-Pr; R_2 = CH_3
9 R_1 = *i*-Pr; R_2 = Ph
10 R_1 = CH_2Ph; R_2 = Ph

13 R_1 = *i*-Pr; R_2 = CH_3
14 R_1 = *i*-Pr; R_2 = Ph
15 R_1 = CH_2Ph; R_2 = Ph

Les spectres RMN des pyrrolines **13**, **14** et **15** sont donnés dans le tableau.

(*) Séance du 8 avril 1974.
([1]) A. W. HEINE, G. B. LOWRIE et K. C. IRVING, *J. Org. Chem.*, 1970, p. 444.
([2]) J. L. PIERRE, H. HANDEL et P. BARET, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1972, p. 551.
([3]) J. W. LOWN, G. DALLAS et T. N. MALONEY, *Canad. J. Chem.*, 1969, p. 3557.

([4]) N. H. CROMWELL, N. G. BARKER, R. A. WANKEL, P. J. VANDER, W. OLSON et J. H. ANGLIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, p. 1044; A. E. POHLAND, R. C. BADGER et N. H. CROMWELL, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 4369.

([5]) G. BOUTEVILLE, Y. GELAS-MIALHE et R. VESSIERE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 3264 et références citées.

([6]) E. L. STOGRYN et S. J. BROIS, *J. Org. Chem.*, 1965, p. 88.

([7]) E. L. STOGRYN et S. J. BROIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, p. 605.

([8]) P. G. MENTE et H. W. HEINE, *J. Org. Chem.*, 1971, p. 3076.

([9]) H. HOFNER, W. KAISER et R. PUTTNER, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 3953.

([10]) A. MISHRA, J. N. RICE et W. A. LWOWSKY, *J. Org. Chem.*, 1968, p. 481.

([11]) P. SCHEINER, *J. Org. Chem.*, 1967, p. 2628.

([12]) R. S. ATKINSON et C. W. REES, *J. Chem. Soc.*, C, 1969, p. 778.

([13]) T. L. GILCHRIST, C. W. REES et E. STANTON, *J. Chem. Soc.*, C, 1971, p. 3036.

([14]) H. C. VAN DER PLAS, *Ring Transformations of Heterocycles*, I 1973, Academic Press, New York.

Université de Clermont-Ferrand,
Groupe de Recherche de Chimie organique II,
U. E. R. Sciences exactes et naturelles,
Complexe Scientifique des Cézeaux,
20, *avenue des Landais,*
B. P. n° 45,
63170 *Aubière.*

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la passivation des alliages* Ni-Mo *et* Ni-Mo-Cr *dans l'acide chlorhydrique*. Note (*) de Mme **Élisabeth Chassaing** et M. **Vu Quang Kinh**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une étude électrochimique a montré que les alliages Ni-Mo du type Hastelloy B présentent dans l'acide chlorhydrique un domaine de passivation plus ou moins étendu selon les conditions expérimentales. La quantité d'électricité de formation du film passif Q_f relative aux alliages Ni-Mo est supérieure à celle relative au molybdène. La présence du chrome allié augmente la valeur de Q_f et allonge notablement le palier de passivation.

Il est bien connu que les alliages à base de nickel contenant du molybdène et éventuellement du chrome, comme les Hastelloy B, C, N, l'Inconel 625, ont une remarquable tenue à la corrosion sèche ou aqueuse dans des milieux très aggressifs (1). Peu de recherches ont cependant été effectuées sur le mécansime de corrosion de ces alliages.

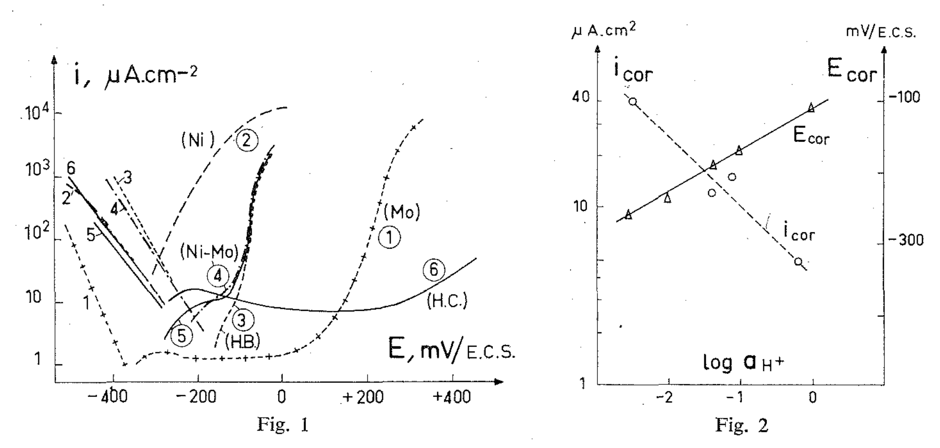


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1. — Courbes de polarisation potentio-cinétique (2 000 mV/H) en milieu HCl 1 N désaéré : (1) Mo; (2) Ni; (3) Hastelloy B; (4) Ni-Mo 25; (5) Ni-Mo 25 : addition de 25 g/l de sulfate d'hydrazine dans l'acide; (6) Hastelloy C.

Fig. 2. — Variation linéaire du potentiel stable et de l'intensité de corrosion relatifs à l'alliage Ni-Mo 25 en fonction de l'activité des ions H^+ dans les solutions normales de chlorure.

F. T. Curdy (2) a montré que la résistance chimique des alliages Ni-Mo dans l'acide chlorhydrique s'élève très rapidement lorsque la teneur en molybdène dépasse 15 %. D'après H. H. Uhlig et coll., la résistance à la corrosion des alliages Ni-Mo est le fait d'une réaction anodique lente (3). Ces recherches n'excluent pas la possibilité d'une passivation de ces matériaux.

Nous nous sommes proposé de préciser notamment diverses caractéristiques de passivation des alliages Ni-Mo 25 (à 25 % en poids de molybdène) et Hastelloys B et C. Ces deux derniers alliages respectivement 28 et 16 % de molybdène, 1 et 15, 5 % de chrome (1).

Leur comportement est comparé à ceux des métaux non alliés nickel et molybdène. Les courbes de polarisation de ces différents matériaux en milieu acide chlorhydrique 1 N désaéré sont représentées sur la figure 1. La courbe 1 indique que le molybdène se passive spontanément. Les courbes 3 et 4 relatives à l'Hastelloy B et à l'alliage Ni-Mo 25 présentent une inflexion dans la partie anodique. Pour une teneur en molybdène de 10 % cette inflexion est peu marquée; elle devient plus accentuée lorsque cette teneur dépasse 20 %. Par contre, l'Hastelloy C se passive très nettement dans HCl 1 N avec un très faible courant critique (courbe 6). Ce résultat confirme une étude précédente sur l'action bénéfique conjointe du chrome et du molybdène dans l'aptitude à la passivation d'alliages à base de nickel dans ce milieu ([5]).

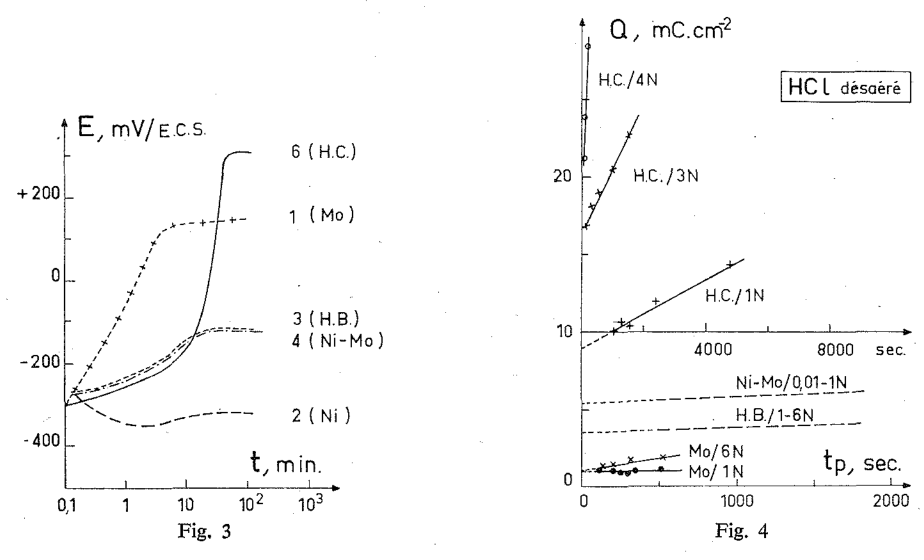


Fig. 3. — Évolution du potentiel à intensité anodique imposée de µ5 A/cm² et divers matériaux dans l'acide HCl 1 N désaéré.

Fig. 4. — Variation de la charge globale utilisée pour différents temps de passivation des divers alliages. L'ordonnée à l'origine des courbes représentatives indique la charge de formation de la couche passive.

Dans le cas de l'alliage Ni-Mo 25 le courant de corrosion i_{cor} diminue et le potentiel de corrosion s'anoblit linéairement en fonction de l'activité croissante des ions H^+ dans les solutions de chlorure normales ($\partial E_{cor}/\partial \log a_{H^+} \simeq 80$ mV) (*fig.* 2).

Afin de mettre en évidence la passivité de l'alliage Ni-Mo nous avons effectué des mesures de potentiel de dissolution dans divers milieux de pH variés après un décapage cathodique pour éliminer l'oxyde formé à la surface. En milieu chlorhydrique, l'alliage présente un un potentiel initial E_i et au bout de quelques heures un potentiel final E_f. Le potentiel final est plus noble d'environ 100 mV que le potentiel initial. Ces deux potentiels sont fonction linéaire du pH avec une pente d'environ —60 mV par unité pH (en milieu nitrique, le potentiel est beaucoup plus noble qu'en milieu chlorhydrique). Ce comportement analogue à celui des alliages Ni-Sn étudiés par Clarke ([6]) semble indiquer la présence d'un film d'oxyde à la surface de de l'alliage.

En vue d'obtenir des informations plus précises concernant les propriétés des couches formées sur ces alliages Ni-Mo, nous avons effectué des mesures de coulométrie intensiostatique. La méthode consiste à imposer une densité de courant anodique convenable et à mesurer le remps t_p au bout duquel le potentiel se stabilise ([7]).

La figure 3 représente l'évolution du potentiel dans l'acide chlorhydrique 1 N désaéré des divers matériaux pour une intensité anodique imposée (5 μ A/cm²). Le molybdène présente une passivation rapide, son potentiel passe de — 300 mV à + 150 mV/ECS (courbe 1). Pour l'alliage Ni-Mo 25 et l'Hastelloy B le phénomène est encore relativement rapide mais l'anoblissement moins marqué (— 270 mV à — 115 mV/ECS). Le nickel ne montre aucune tendance à la passivation. En revanche, l'Hastelloy C présente un anoblissement très marqué son potentiel passe de — 280 mV à + 310 mV/ECS.

La quantité d'électricité globale Q utilisée pendant le temps de passivation t_p se décompose en deux termes ([7]).

$$Q = Q_f + Q_0 = Q_f + \int_0^{t_p} i_0\, dt = Q_f + i_0\, t_p,$$

Q_f représente la charge nécessaire à la formation de la couche, Q_0 et i_0 correspondent à l'entretien de la couche passive. En première approximation on peut considérer que i_0 est constant pendant le temps de passivation.

Sur la figure 4 nous avons porté la charge globale Q en fonction du temps de passivation t_p pour les divers matériaux dans des solutions d'acide chlorhydrique de différentes concentrations. L'extrapolation au temps $t_p = 0$ permet la détermination de Q_f, quantité d'électricité nécessaire à la formation de la couche passive. Le tableau montre que la valeur de Q_f relative aux alliages Ni-Mo est supérieure à celle relative au molybdène, mais ces valeurs sont peu influencées par la concentration en acide, contrairement au cas de l'Hastelloy C. Cet alliage présente en effet des valeurs de Q_f et de i_0 qui augmentent très nettement avec la concentration en HCl.

TABLEAU

milieu HCl	Mo		Hast. B	Ni-Mo 25	Hast. C		
	1 N	6 N	1 N-6 N	0,01-0,1 N	1 N	3 N	4 N
Q_f (mC/cm²).......	0,9-1	0,9-1	3,5-4,5	5-7	9	17	18
i_0 (μA/cm²)........	0	1,8	0,5	0,4	0,5	5	120

En conclusion, la résistance à la corrosion des alliages Ni-Mo dans l'acide chlorhydrique est liée à un état passif. Sur les courbes de polarisation le palier de passivation relatif à ces alliages est peu marqué probablement à cause de leur potentiel de corrosion assez proche de celui de transpassivation. En effet ce court palier peut s'étendre vers le côté actif lorsqu'on ajoute dans l'acide du sulfate d'hydrazine, un agent réducteur (*fig.* 1, courbe 5). L'introduction du chrome dans les alliages Ni-Mo déplace le potentiel transpassif vers les valeurs plus nobles et allonge par conséquent le palier de passivation.

Le chrome augmente la stabilité des films passifs en milieux chlorhydriques peu concentrés, mais il diminue l'aptitude à la passivation, en élevant l'intensité critique, particulièrement en milieu acide concentré (5).

(*) Séance du 22 avril 1974.

(1) Corrosion Resistance Union Carbide Alloys. Stellite Division, Union Carbide, Kokomo, Indiana, décembre 1966.

(2) F. T. Mac Curdy, *Proc. Amer. Soc. Testing Mater*, 39, 1939, p. 698.

(3) (*a*) H. H. Uhlig, P. Bond et H. Feller, *J. Electrochem. Soc.*, 110, n° 6, 1963, p. 650.
(*b*) H. H. Uhlig, *Z. Elektrochem.*, 62, n° 6/7, 1958, p. 700.

(4) T. P. Hoar, *J. Electrochem. Soc.*, 117, n° 1, 1970, 17 *c*.

(5) Vu Quang Kinh, F. Bourelier, E. Chassaing et J. Montuelle, *Mém. Sci. Rev. Métal.*, 70, n° 5, 1973, p. 417-421.

(6) M. Clarke et S. Britton, *Corrosion Sci.*, 3, 1963, p. 207.

(7) K. E. Heusler, *Corrosion Sci.*, 18, 1965, p. 183-196.

Centre d'Études
de Chimie Métallurgique du C. N. R. S.,
15, *rue Georges-Urbain,*
94400 *Vitry-sur-Seine.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Adsorption des polymères. Une méthode simple d'étude de la structure de la couche adsorbée : mesure de la perméabilité d'un milieu poreux avant et après adsorption.* Note (*) de M. **Philippe Gramain**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous proposons une méthode simple, précise et rapide pour étudier la conformation des macromolécules adsorbées dans un milieu poreux. Une simple mesure de la perméabilité du milieu avant et après adsorption permet, en appliquant la loi de Poiseuille, d'obtenir l'épaisseur de la couche adsorbée. Par cette méthode nous avons étudié l'adsorption d'acétate de polyvinyle de différentes masses moléculaires, en milieu chloroforme, sur des filtres en esters de cellulose. Les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus par ellipsométrie : l'expansion de la molécule adsorbée croît avec le temps pour atteindre une limite après quelques jours. Cette épaisseur limite croît avec la concentration de la solution en présence. Pour une même concentration elle est proportionnelle à la racine carrée du poids moléculaire du polymère.

Si la quantité de polymère adsorbé à une interface liquide-solide est relativement aisée à déterminer, il en est tout autrement de la structure de la couche adsorbée. Les méthodes expérimentales permettant d'accéder directement à cette structure sont très peu nombreuses. En fait, la seule méthode ayant prouvé son efficacité est l'ellipsométrie (1).

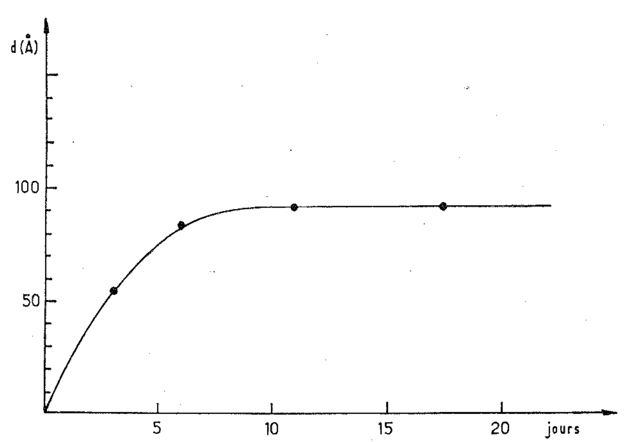


Fig. 1. — Variation en fonction du temps de l'épaisseur de la couche adsorbée ($c = 0{,}45$ mg/ml).

Cette technique est malheureusement très délicate : elle exige un appareillage élaboré, et est limitée au cas des surfaces métalliques et aux couples polymère-solvant présentant des indices de réfraction suffisamment différents. Dans cette Note nous proposons une nouvelle méthode extrêmement simple ne nécessitant aucun appareillage. Il s'agit de mesurer la perméabilité d'un milieu poreux avant et après adsorption de macromolécules. La présence de macromolécules adsorbées réduit la dimension des pores et par là, la perméabilité du milieu. Selon la loi de Poiseuille, si r_0 et r sont respectivement les rayons des pores, supposés cylindriques avant et après adsorption, on a

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} = \left(\frac{r_0}{r}\right).$$

Si φ_0 et φ sont les débits de solvant pur mesurés avant et après adsorption. On suppose que la couche adsorbée est imperméable au solvant. Si l'on connaît r_0 on en déduit aisément l'épaisseur d de la couche absorbée ($d = r - r_0$).

Les mesures de débits sont effectuées dans une cellule de filtration pouvant contenir jusqu'à 400 cm³. La pression hydrostatique est la seule force agissante. Pour éliminer les effets d'une désorption éventuelle et de la variation de la pression hydrostatique au cours du temps les résultats sont extrapolés au temps initial. Les milieux poreux étudiés sont les filtres « Millipore » du type MF PH en mélange d'esters de cellulose. Le diamètre moyen des pores donné par le fabricant est de 0,3 µm ± 0,02. Le solvant est le chloroforme distillé. Les acétates de polyvinyle sont des échantillons bruts provenant de la Société « Rhône-Poulenc ». Leurs caractéristiques déterminées par diffusion de la lumière sont rassemblées dans le tableau.

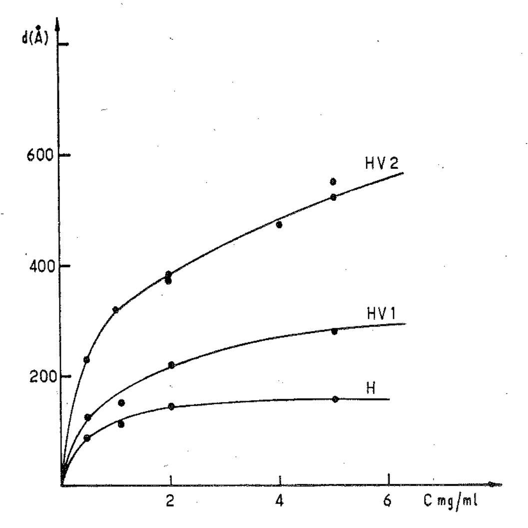


Fig. 2. — Variation de l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction de la concentration.

Tableau

Caractéristiques des acétates de polyvinyle

	$M_w \times 10^{-3}$	$(\overline{R}^2)^{1/2}$ (Å)
H........	217	200
HV 1......	690	380
HV 2......	2 400	670

La figure 1 montre la variation de l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction du temps pour l'échantillon H à $c = 0{,}45$ mg/ml. On observe une épaisseur limite après plusieurs jours d'immersion du filtre dans la solution. Ce délai nécessaire pour atteindre l'équilibre augmente avec la masse moléculaire.

La figure 2 représente la variation de l'épaisseur en fonction de la concentration en polymère pour les trois échantillons étudiés. Il semble que l'on tende très lentement vers

une valeur limite et d'autant plus lentement que la masse moléculaire est plus élevée. On peut remarquer que cette valeur limite ne serait atteinte que pour des concentrations élevées, de l'ordre de 1 %.

La figure 3 représente la variation de l'épaisseur pour trois concentrations en fonction de la racine carrée de la masse moléculaire. On obtient une relation linéaire.

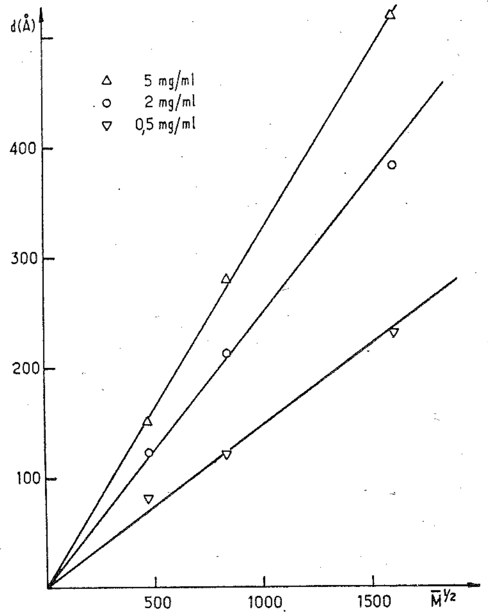


Fig. 3. — Variation en fonction de $M_w^{0,5}$ de l'épaisseur de la couche adsorbée à trois concentrations.

Pour discuter brièvement ces résultats expérimentaux, il est bon de se rappeler le mécanisme d'adsorption généralement accepté. Selon ce mécanisme la macromolécule est accrochée à la surface par un certain nombre de segments, séparés par des portions libres disposées en boucles au-dessus de la surface. L'épaisseur de la couche adsorbée sera fonction du nombre de points d'attache et de la taille et de la conformation des parties libres. Un certain nombre de traitements théoriques ont été publiés [(2), (3), (4)] et prédisent, en accord avec des observations expérimentales [(5), (6)], qu'une macromolécule flexible isolée a un grand nombre de points d'attache sur la surface et par conséquent une faible expansion dans le solvant. En présence d'autres macromolécules, il y a compétition et la configuration d'une molécule dépend de l'énergie d'adsorption et du nombre de macromolécules en présence. On doit donc s'attendre à une augmentation de l'épaisseur de la couche avec la concentration.

Nos résultats expérimentaux confirment ce modèle. A faible concentration la macromolécule, adsorbée sur un grand nombre de sites s'étend sur la surface. La concentration augmentant, le nombre de points d'attache diminue et l'épaisseur de la couche croit. Si l'équilibre met si longtemps à être atteint il faut supposer soit que l'énergie d'adsorption est très grande et donc la désorption très lente, soit que la diffusion des macromolécules est considérablement ralentie du fait de l'obligation de pénétrer dans le milieu poreux.

La loi en $M^{0,5}$ que nous observons est en accord avec les résultats obtenus par Stromberg ([5]) et Killmann ([6]) utilisant l'ellipsométrie. Elle est prévue par Di Marzio et Mc Crackin notamment, dans le cas de molécules isolées comportant un petit nombre de sites d'adsorption.

Ces quelques résultats démontrent l'intérêt de la méthode expérimentale proposée. A la fois simple, rapide et précise, elle devrait contribuer à un développement rapide de ce type d'étude et à accroître nos connaissances dans ce domaine.

(*) Séance du 29 avril 1974.

([1]) R. R. Stromberg, E. Passaglia et D. J. Tutas, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 67 A, 1963, p. 431; F. Patat, E. Killmann et C. Schliebener, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.*, 3, 1964, p. 332.
([2]) E. A. Di Marzio et F. L. Mc Crackin, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 539.
([3]) E. A. Di Marzio, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 2101.
([4]) C. Hoeve, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 3007.
([5]) R. R. Stromberg, D. J. Tutas et E. Passaglia, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 3955.
([6]) E. Killmann et M. V. Kuzenko, *Angew. Makromol. Chem.*, 35, 1974, p. 39.

C. N. R. S.,
Centre de Recherches
sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,*
67083 *Strasbourg-Cedex.*

CHIMIE DE LA COORDINATION. — *Étude comparative, par spectroscopie photoélectronique ultraviolette, de la complexation de deux acides de Lewis* ($AlEt_3$ *et* $ZnMe_2$) *par quelques bases azotées, oxygénées ou soufrées.* Note (*) de MM. **Gaston Lévy**, **Philippe de Loth** et **Fernand Gallais**, Membre de l'Académie.

La formation des composés d'addition entre deux acides de Lewis ($AlEt_3$, $ZnMe_2$) et quelques bases azotées, oxygénées ou soufrées se traduit en spectroscopie photoélectronique ultraviolette par une modification plus ou moins importante des pics caractéristiques des électrons libres des différents donneurs. D'autre part, la comparaison entre les deux séries de complexes confirme bien que $AlEt_3$ est un acide plus dur que $ZnMe_2$.

La spectroscopie de photoélectron ultraviolette [1] peut être utilisée de manière très fructueuse dans le domaine de la chimie de coordination, d'autant que les informations qu'elle fournit sont complémentaires de celles obtenues par l'utilisation des autres techniques spectroscopiques : ultraviolette, infrarouge, Raman et RMN.

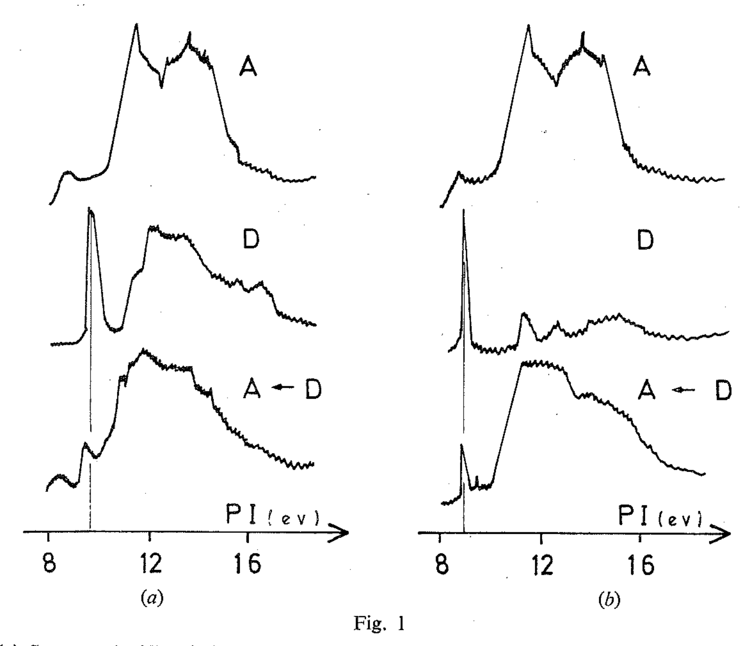


Fig. 1

(*a*) Spectres de $(C_2H_5)_3Al$ (A), de $(C_2H_5)_2O$ (D) et de $(C_2H_5)_3Al \leftarrow O\,(C_2H_5)_2$ (A ← D).
(*b*) Spectres de $(C_2H_5)_3Al$ (A), de $(CH_3)_2S$ (D) et de $(C_2H_5)_3Al \leftarrow S\,(CH_3)_2$ (A ← D).

Les travaux entrepris dans ce domaine [(2), (3)] nous ont incités à faire une étude comparative de stabilité, par cette technique, des complexes de deux acides de Lewis ($AlEt_3$ et $ZnMe_2$) avec quelques bases azotées, oxygénées ou soufrées.

L'intérêt de cette étude réside dans le fait que les premiers électrons susceptibles d'être arrachés aux différentes bases de Lewis par les photons ultraviolets sont précisément

ceux que l'on a coutume d'appeler « paires libres » : ils se caractérisent par des pics dont la finesse est en rapport avec leur caractère non liant ([1]) (entre 8 et 10 ev). [A cet égard, l'ionisation de la paire libre de l'azote fait exception et se traduit par un pic relativement large, ce qui s'explique par des considérations de symétrie d'orbitales ([4])].

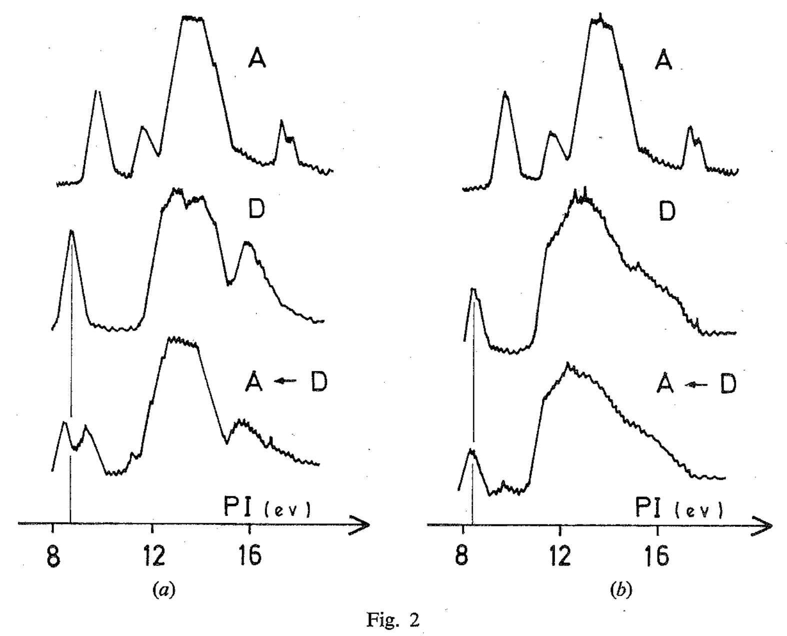


Fig. 2

(*a*) Spectres de $(CH_3)_2Zn$ (A), de $(CH_3)_3N$ (D) et de $(CH_3)_2Zn \leftarrow N(CH_3)_3$ (A ← D).

(*b*) Spectres de $(CH_3)_2Zn$ (A), de $(C_2H_5)_3N$ (D) et de $(CH_3)_2Zn$ ← (N $(C_2H_5)_3$)$_2$ (A ← D).

Lors de la complexation de ces donneurs avec les acides $AlEt_3$ et $ZnMe_2$, on peut s'attendre à observer la disparition ou l'atténuation de ces pics d'électrons libres, atténuation d'autant plus marquée que le complexe formé est plus stable. Les spectres des différents complexes préparés sont représentés sur les figures 1 *a* à 3 *b* en même temps que ceux du donneur et de l'accepteur correspondant (en abscisses les potentiels d'ionisation).

Un premier examen montre que les spectres des complexes formés ressemblent beaucoup à ceux des donneurs et peu à ceux des accepteurs et présentent effectivement des modifications au niveau du pic du donneur qui, dans certains cas, disparaît presque complètement; en outre, on observe quelquefois des bandes supplémentaires qui semblent caractéristiques de la complexation envisagée. Ces observations s'apparentent d'ailleurs beaucoup à celles que l'on peut faire par spectrométrie infrarouge ([5]).

Un examen plus poussé permet de faire les remarques suivantes :

1° Comme le laisse prévoir la théorie de Pearson ([6]), $AlEt_3$, acide plus dur que $ZnMe_2$, forme des complexes plus stables avec les bases dures. En particulier, $ZnMe_2$ ne donne pas de complexe isolable avec OEt_2, alors que le spectre photoélectronique de $Et_3Al \leftarrow OEt_2$ montre bien que ce complexe a une notable stabilité dans les conditions expérimentales

correspondant à cette technique d'investigation (*fig.* 1 *a*), l'atténuation du pic correspondant à la paire libre de l'oxygène (maintenant engagée dans le composé d'addition) étant très forte. Naturellement, la stabilité paraît moins grande pour $Et_3Al \leftarrow SMe_2$, SMe_2 étant pour $AlEt_3$ une base plus molle que OEt_2 (*fig.* 1 *b*).

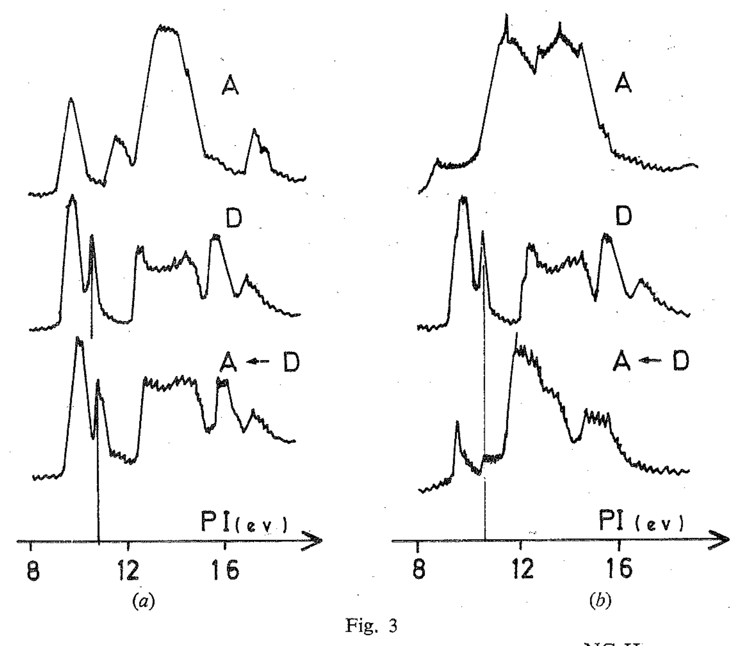


Fig. 3

(*a*) Spectres de $(CH_3)_2Zn$ (A), de C_5H_5N (D) et de $(CH_3)_2Zn\begin{smallmatrix}\swarrow NC_5H_5\\ \nwarrow NC_5H_5\end{smallmatrix}$ (A ← D).

(*b*) Spectres de $(C_2H_5)_3Al$ (A), de C_5H_5N (D) et de $(C_2H_5)_3Al \leftarrow N_5C_5H$ (A ← D).

2° $ZnMe_2$ peut former non seulement des composés de coordination 1-1, mais aussi des composés 1-2. Toutefois les spectres montrent clairement que seul le complexe 1-1 a un certain degré de stabilité avec Me_3N (*fig.* 2 *a*), tandis qu'avec Et_3N, le composé 1-2 existe (*fig.* 2 *b*) mais semble partiellement dissocié suivant :

$$Me_2Zn\begin{smallmatrix}\swarrow NEt_3\\ \nwarrow NEt_3\end{smallmatrix} \leftrightarrows Me_2Zn \leftarrow NEt_3 + NEt_3$$

ce qui confirme les résultats déjà obtenus par Thiele ([5]) lors de l'étude de ce composé.

3° Enfin, en ce qui concerne les bases de Lewis cycliques, telle la pyridine, la comparaison entre $ZnMe_2$ et $AlEt_3$ conduit aux remarques suivantes. Le composé zincique demeure peu stable au regard du composé aluminique si l'on s'en réfère à leurs spectres (*fig.* 3 *a*, 3 *b*), mais en outre, le zinc ne conduit pratiquement qu'à un composé du type 1-2, alors que l'aluminium conduit exclusivement à un composé du type 1-1.

Partie expérimentale. — Les complexes de $AlEt_3$ et $ZnMe_2$ avec les bases usuelles ont été préparés par les méthodes utilisées antérieurement au laboratoire [([7]), ([8])].

— Les dosages du zinc et de l'aluminium des différents complexes ont été effectués par les techniques gravimétriques habituelles.

— Les spectres photoélectroniques ont été obtenus avec un appareil « Perkin-Elmer » PS 16 utilisant la radiation de He (I), $\lambda = 584$ Å (21,21 eV), les potentiels d'ionisation étant mesurés par référence à l'ensemble des deux doublets $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ d'un mélange Argon-Krypton.

(*) Séance du 29 avril 1974.

(1) D. W. Turner, *Molecular Photo-Electron Spectroscopy*, Wiley-Interscience Publ., New York, 1970.
(2) J. R. Blackburn, R. Nordberg, F. Stevie, R. G. Albridge et M. M. Jones, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, p. 2374.
(3) R. Lloyd et N. Lynaugh, *Chem. Comm.*, 1440, 1970, p. 1545.
(4) D. A. Sweigart et D. W. Turner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 5599.
(5) K. H. Thiele, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 325, 1963, p. 156.
(6) R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3533.
(7) P. de Loth, *Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques*, Toulouse, 1967.
(8) G. Levy, J.-P. Laurent et P. de Loth, *J. Chim. phys.*, 68, 1971, p. 621.

Laboratoire de Chimie de Coordination du C. N. R. S.,
B. P. n° 4142,
31030 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE DE LA COORDINATION. — *Sur la nature des liaisons issues du titane dans les composés monomères* $TiX(OR)_3$: *étude au moyen de la RMN des protons alcoxyliques.* Note (*) de M. **Robert Choukroun** et Mme **Danièle Gervais,** présentée par M. Fernand Gallais.

Différents coordinats $X = \pi C_5H_5$, Cl, OR, NR_2 liés au titane IV tétracoordonné dans une série d'édifices $TiX(OR)_3$ monomères sont classés d'après la valeur du déplacement chimique des protons en position α et β par rapport à l'oxygène du radical OR avec R = iso-propyle, tert-butyle et tert-pentyle. L'ordre établi s'explique en faisant intervenir le recouvrement $p_\pi - d_\pi$ des orbitales *p* du coordinat avec les orbitales *d* vacantes du titane, recouvrement croissant dans le sens $Cl < OR < NR_2 < \pi C_5H_5$.

Le présent travail concerne l'utilisation de la résonance magnétique nucléaire du proton pour discuter de la nature des liaisons dans quelques séries de composés du titane IV, étudiés jusqu'à présent au laboratoire par d'autres techniques physicochimiques [(1), (2)].

La résonance magnétique nucléaire du proton de composés du titane a fait l'objet de quelques travaux antérieurs tels que ceux portant : sur les dérivés cyclopentadiényle $Ti(C_5H_5)X_{3-x}(OEt)_x$ (3), sur les dérivés azotés $TiX_{4-x}(NEt_2)_x$ (4) (où X est un halogène) et sur les composés chlorés $TiCl_{4-x}(OEt)_x$ (3).

En ce qui concerne cette dernière série, qui a fait également l'objet d'une étude au laboratoire, le phénomène de polymérisation par l'établissement de ponts Ti—O(R) → Ti (5) rend difficile leur comparaison avec d'autres molécules monomères ou ne comportant pas le même nombre de ponts entre deux atomes de titane, les déplacements chimiques observés étant dus à un échange rapide entre les groupes éthoxy terminaux et pontés.

Il nous a donc paru intéressant d'essayer d'utiliser la détermination des déplacements chimiques des protons des groupements alcoxy liés au titane pour discuter sur la nature des liaisons issues du titane et sur leur évolution en fonction de l'environnement chimique de cet atome, en limitant toutefois nos investigations aux seuls édifices monomères. Pour cela, nous avons étudié des molécules du type $TiX(OR)_3$ où R est un groupement ramifié : isopropyle, tert-butyle et tert-pentyle et où le substituant X est un atome de chlore Cl, un groupe alcoxy OR, un groupe aminé NR_2, ou le radical cyclopentadiényle C_5H_5 lié au titane par liaison π (6).

TABLEAU I

TiX(O iso-propyle)$_3$	$^{\delta}H_\alpha$	$^{\delta}H_\beta$
NEt_2	4,48	1,22
C_5H_5	4,50	1,25
O iso-propyle	4,58	1,30
Cl (*)	(4,80)	(1,35)

(*) Composé dimère.

TABLEAU II

TiX(O tert-butyle)$_3$	$^{\delta}H_\beta$
C_5H_5	1,20
NEt_2	1,28
O tert-butyle	1,36
Cl	1,37

TABLEAU III

TiX(O tert-pentyle)$_3$	$^{\delta}H_\beta$
C_5H_5	1,18
NEt_2	1,22
O tert-pentyle	1,22
Cl	1,33

Les déplacements chimiques des protons des différents groupements R étudiés, situés en α et β par rapport à l'oxygène fixé au titane, sont rassemblés dans les tableaux I, II et III.

INTERPRÉTATION. — On voit ainsi apparaître, pour chaque série, un ordre des déplacements chimiques des protons des groupements OR en fonction de la nature du coordinat X.

L'ordre de déplacement vers les champs forts est :

$$Cl < OR < NEt_2 \sim \pi C_5H_5.$$

Si dans une première étape, on laisse de côté le radical C_5H_5 pour ne s'intéresser qu'aux coordinats fixés au titane par une liaison localisée, il est facile de remarquer que ce classement ne correspond pas à l'échelle des électronégativités des atomes [(7), (8)] ou des groupes (9) liés au métal. Plus précisément, la seule considération du caractère ionique des liaisons σ(Ti-X) conduirait à envisager un blindage progressivement croissant des protons du groupement OR lorsque X devient de moins en moins électronégatif et donc à l'ordre suivant : $OR < NR_2 < Cl$.

Si maintenant on remarque que la présence du coordinat πC_5H_5 fixé au titane s'accompagne d'un blindage très important des protons alcoxyliques, on est alors amené à envisager que le caractère π de la liaison coordinat-titane puisse influer considérablement sur le déplacement chimique de ces protons.

On est ainsi amené à penser que l'ordre expérimental observé doit correspondre à un don d'électrons π de plus en plus important, dans l'ordre : $Cl < OR < NEt_2 < \pi C_5H_5$ traduisant l'importance croissante du recouvrement des orbitales p_π du coordinat avec les orbitales d_π libres et de symétrie compatible du titane, conformément à d'autres travaux [(10), (1)].

L'effet du caractère ionique partiel des liaisons σ(Ti-X) est celui du recouvrement $p_\pi — d_\pi$ de ces liaisons agissant en sens opposé sur les déplacements chimiques des protons, l'ordre expérimental observé semble indiquer que c'est ce dernier facteur qui impose son sens de variation dans les édifices que nous avons examinés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les composés étudiés ont été préparés suivant les méthodes proposées par Cullinane (11), Bradley (12) et Nesmeyanov (13) pour $TiCl(OR)_3$, $Ti(OR)_4$ et $Ti(C_5H_5)(OR)_3$.

Les édifices $Ti(OR)_3(NEt_2)$, qui n'ont fait l'objet, à notre connaissance, d'aucune publication antérieure, ont été préparés au laboratoire dans le cadre d'une étude générale des composés mixtes de formule $Ti(OR)_{4-x}(NEt_2)_x$ (avec $x = 0$ à 4). Les modes de préparation et les différentes propriétés physicochimiques de ces substances seront publiés ultérieurement.

Le dosage des éléments C, H, N, Cl et Ti montre que les écarts entre pourcentage théorique et expérimental restent inférieurs à 1 %.

La cryoscopie de tous ces composés a été réalisée dans le benzène, pour des concentrations comprises entre 0,4 et 0,04 mole pour 1 000. Il apparaît que ce sont des composés monomères sauf $TiCl(O\ iso\text{-}Pr)_3$ dont le degré d'association a été trouvé égal à 2.

Les mesures de résonance magnétique nucléaire ont été effectuées à la température de 33 °C au moyen d'un appareil « Perkin-Elmer R 12 », en utilisant le tétrachlorure de carbone comme solvant et le tétraméthylsilane comme étalon interne.

(*) Séance du 29 avril 1974.

(1) R. Choukroun, S. Viguier-Castillo et D. Gervais, *Comptes rendus*, 278, Série C, 1974, p. 113.

(2) R. Choukroun et D. Gervais, *Comptes rendus*, 275, Série C, 1972, p. 1339.

(3) A. N. Nesmeyanov, E. I. Fedin, O. V. Nogina, N. S. Kochetkova, V. A. Dubovitsky et P. V. Petrovsky, *Tetrahedron*, suppl. 8, part. 2, 1966, p. 389.

(4) H. Burger et H. J. Neese, *Z. Anorg. allg. Chem.*, 365, 1969, p. 243 ; H. Burger et H. J. Neese, *Z. Anorg. allg. Chem.*, 370, 1969, p. 275 ; H. Burger, C. Kluess et H. J. Neese, *Z. Anorg. allg. Chem.*, 381, 1971, p. 198.

(5) C. N. Caughlan, H. S. Smith, W. Katz, W. M. Hodgson et R. W. Crowe, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 652 ; R. L. Martin et G. Winter, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2947 ; W. R. Russo et W. H. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 1521.

(6) P. Ganis et G. Allegra, *Atti. Accad. Naz. Lincei. Sc. Fis. Mat. Nat.*, 33, 1962, p. 303.

(7) E. Little jr et M. Jones, *J. Chem. Ed.*, 37, 1960, p. 231.

(8) A. Allred et E. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5, 1958, p. 264.

(9) F. Gallais, D. Voigt et J.-F. Labarre, *J. Chim. Phys.*, 1965, p. 761.

(10) D. C. Bradley et M. H. Gitlitz, *J. Chem. Soc.*, 1969 A, p. 980.

(11) N. M. Cullinane, S. J. Chard, G. F. Price et B. B. Millward, *J. Appl. Chem.*, 1952, p. 250.

(12) D. C. Bradley, R. C. Mehrotra et W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2027.

(13) N. Nesmeyanov, O. V. Nogina, A. M. Berlin, A. S. Girshovich et G. H. Shatalov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 12, 1961, p. 2146.

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS,
B. P. n° 4142, 31030 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Le degré d'oxydation III du ruthénium : étude des espèces ioniques et de la précipitation de l'hydroxyde en milieu non complexant.* Note (*) de MM. **Claude Bremard** et **Gabriel Tridot**, présentée par M. Gaston Charlot.

Une étude potentiométrique des solutions auqueuses de Ru (III) dans les milieux méthanesulfonique et nitrique, entre pH 1,5 et 4,2, démontre l'unicité dans les milieux étudiés de l'espèce ionique $Ru(OH)_2^+$. L'addition d'alcali précipite un hydroxyde $Ru(OH)_3$ dont le produit de solubilité est $pS_3 = 15,6 \pm 0,3$.

Les travaux relatifs aux degrés d'oxydation III et IV du ruthénium publiés à cette date ont été répertoriés dans un article précédent ([1]). Les études sur le comportement du Ru (III) en milieu non complexant donnent encore lieu à beaucoup de controverses. Brito et Lewis ([2]) abordant le problème de l'hydrolyse de Ru (III) en milieu sulfurique par potentiométrie à l'électrode de verre, concluent à l'existence d'une espèce hydroxydée de condensation constante de formule empirique $|Ru(OH)_{2,25}|_q$. Toutefois le degré d'oxydation du ruthénium annoncé comme Ru (III) contenait selon les auteurs eux-mêmes, une forte proportion de Ru (3,5). Nous avons repris ce travail en nous attachant particulièrement à la vérification du degré d'oxydation du ruthénium, afin de déterminer la nature exacte des espèces ioniques présentes. Les techniques expérimentales employées sont identiques à celles utilisées dans le cas du Ru (IV) ([3]).

A partir de solutions de sulfate de Ru (III) pur préparé par électrolyse [([4]), ([5]), ([6])] il est possible de préparer des nitrate et méthanesulfonate de Ru (III) par double décomposition avec des sels de baryum. Le degré d'oxydation du ruthénium dans les milieux méthanesulfonique et nitrique est vérifié par iodométrie et cérimétrie; l'oxydation demeure toujours négligeable pendant le temps nécessaire aux mesures en opérant en atmosphère de gaz inerte. L'oxydation de Ru (III) par les ions NO_3^-, signalée par Fletcher et Woodhead ([7]), est inexistante pour les concentrations en acide nitrique utilisées (10^{-2} mole/l).

Dans l'hypothèse la plus large Ru (III) existe en solution sous la forme d'un mélange de plusieurs complexes de formule générale $Ru_q(OH)_jA^{(3q-j-p)}$, q, j, p sont les nombres respectifs de Ru (III), OH^- et A^- participant à la formation de tels complexes. Les anions A^-, ($CH_3SO_3^-$, NO_3^- ou Cl^-) choisis pour l'étude étant des bases conjuguées d'acides forts, il n'est jamais nécessaire de considérer des formules comportant des ions H^+. Avec les abréviations adoptées le nombre moyen de OH^- liés au ruthénium, $\bar{n}$, peut se mettre sous la forme

$$\bar{n} = \frac{\sum_{qjp} j\,|Ru_q(OH)_jA_p|}{\sum_{qjp} q\,|Ru_q(OH)_jA_p|}.$$

Les principes des conservations atomiques et de la neutralité électrique permettent d'obtenir $\bar{n}$ à partir des données initiales, C_0 concentration totale en Ru (III) et de $|H^+|$ concentration en H^+. $|H^+|$ est obtenue à partir des mesures pH métriques par la relation : $|H^+| = (1/y).10^{-pH}$. y peut être considéré comme un facteur de conversion qui permet de tenir compte des variations du coefficient d'activité avec la force ionique et des variations du potentiel de jonction des électrodes avec le pH.

Dans le cas général $\bar{n}$ est fonction du pH et de C_0; par contre si tous les complexes ont la même condensation, (q constant) $\bar{n}$ n'est plus fonction de C_0 et les courbes $\bar{n} = f(\text{pH})\, C_0$ sont alors confondues (pour une même valeur de la concentration totale en A^-),

$$\bar{n} = \frac{\sum_{jp} j \,|\, Ru_q(OH)_j A_p \,|}{q \sum_{jp} |\, Ru_q(OH)_j A_p \,|}.$$

Les courbes de neutralisation $\text{pH} = f(\bar{x})\, C_0$ sont transcrites sur la figure 1 pour le milieu 0,5 M en méthanesulfonate de sodium, $\bar{x}$ est le nombre d'équivalents H^+ par mole de Ru (III).

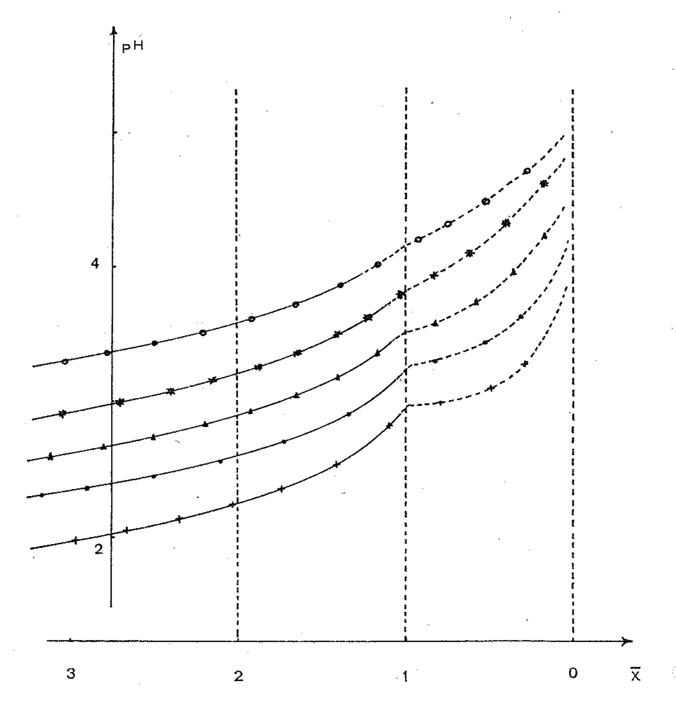


Fig. 1. — Courbes de neutralisation par la soude de solution de Ru (III) dans $NaCH_3SO_3$, 0,5 M, $\text{pH} = f(\bar{x})\, C_0$.

+ $C_0 = 6{,}3.10^{-3}$ mole. l^{-1}; ● $2{,}52.10^{-3}$; ▲ $1{,}26.10^{-3}$; ★ $6{,}3.10^{-4}$; ○ $2{,}52.10^{-4}$.

Elles ont également été effectuées pour les solutions 0,5 M en nitrate de sodium, et à titre de comparaison avec une solution 0,5 M en chlorure de sodium. Le début de précipitation de l'hydroxyde Ru $(OH)_3$ est difficile à apprécier. Il ne se manifeste généralement que par une instabilité de la mesure du pH. Tous les calculs de $\bar{n}$ sont bien entendus réalisés en n'utilisant que les points où la solution est claire et exempte de précipité. Une première constatation qualitative concerne l'identité des courbes de neutralisation en présence d'ions NO_3^- et $CH_3SO_3^-$, ce fait peut s'expliquer par la nullité de p. Il n'en est

pas de même dans le cas des solutions de chlorure où il existe des formes complexes chlorées. Les figures 2 A et 2 B représentent les variations de $\bar{n}$ en fonction du pH pour diverses concentrations C_0. Pour le milieu $NaCH_3SO_3$ $\bar{n}$ reste compris entre 1,99 et 2,10 et pour le milieu $NaNO_3$ entre 1,98 et 2,11. Aux erreurs expérimentales près et compte tenu de l'imprécision sur y, il est possible d'affirmer que $\bar{n}$ est indépendant de C_0 : q = Cte; la constance de $\bar{n}$ en fonction du pH montre en outre que j est également constant. En

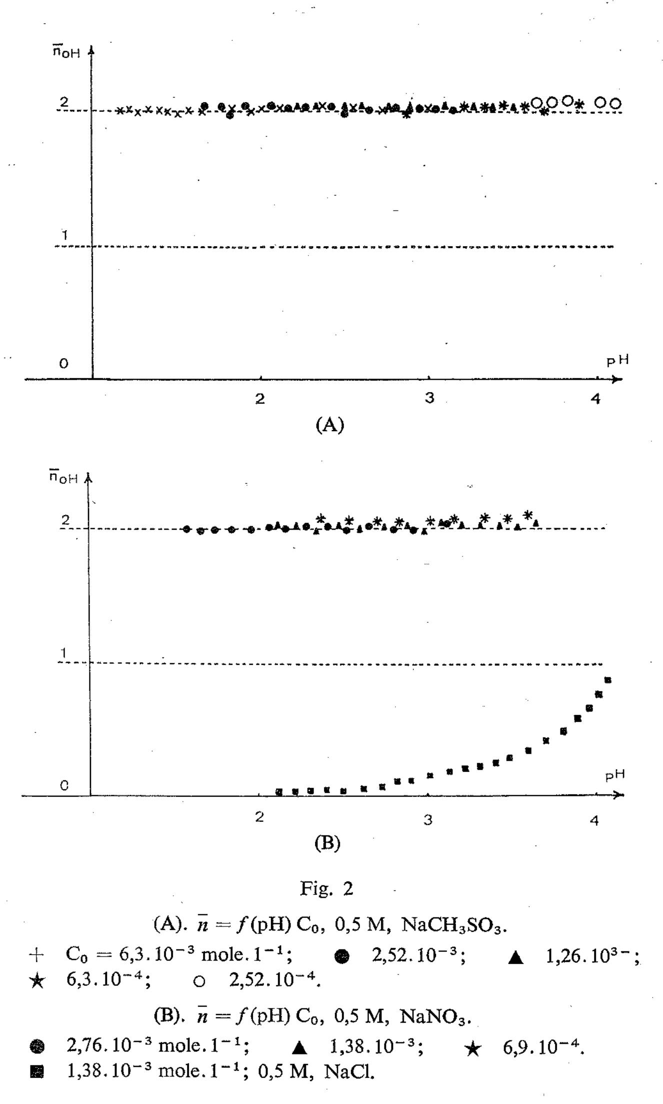


Fig. 2

(A). $\bar{n} = f(\text{pH})$ C_0, 0,5 M, $NaCH_3SO_3$.
+ $C_0 = 6{,}3.10^{-3}$ mole.l^{-1}; ● $2{,}52.10^{-3}$; ▲ $1{,}26.10^{3-}$; ★ $6{,}3.10^{-4}$; ○ $2{,}52.10^{-4}$.

(B). $\bar{n} = f(\text{pH})$ C_0, 0,5 M, $NaNO_3$.
● $2{,}76.10^{-3}$ mole.l^{-1}; ▲ $1{,}38.10^{-3}$; ★ $6{,}9.10^{-4}$.
■ $1{,}38.10^{-3}$ mole.l^{-1}; 0,5 M, NaCl.

conséquence $\bar{n}$ se réduit au rapport j/q, qui est égal à 2. Ru (III) existe donc sous une forme unique $|\,Ru(OH)_2\,|_q^{q+}$, sans qu'il soit possible de préciser la valeur de q en fonction de ces seuls résultats. Dans les cas des solutions de chlorure la variation de $\bar{n}$ avec le pH manifeste une compétition entre les ions OH^- et Cl^- pour la complexation du Ru (III).

Tant que Ru (III) demeure uniquement dans la phase solution, son degré de condensation est constant et celui-ci ne peut être évalué qu'au cours de la précipitation suivant la réaction

$$|Ru(OH)_2|_q^{q+} + q\,OH^- \rightleftarrows q\,\underline{Ru(OH)_3}\downarrow.$$

Avant la précipitation $\bar{x} > 1$, le système est équivalent à la neutralisation d'un acide fort, les courbes $-\log C_0 = f(\mathrm{pH})$ sont des droites de pentes égales à l'unité. Au cours de la précipitation $0 < \bar{x} < 1$ les pentes $[(\partial - \log Co)/\partial \mathrm{pH}]x$ deviennent égales à q : dans le cas présent $q = 1$, les ions $Ru(OH)_2^+$ ne sont pas condensés. La précipitation s'effectue suivant la réaction

$$Ru(OH)_2^+ + OH^- \rightleftarrows \underline{Ru(OH_3)}\downarrow$$

à laquelle peut être attribué le produit de solubilité « mixte » $S_3 = |Ru(OH)_2^+|.\langle OH^- \rangle$; $\langle OH^- \rangle$ est l'activité des ions OH^-. Pour $\bar{x} = 1$, $-\log C_0 = \mathrm{pH} - \log(S_3/K_{H_2O})$ (en milieu $NaCH_3SO_3$ 0,5 M) d'où $p\,S_3 = 15{,}6 \pm 0{,}3$.

L'étude potentiométrique des solutions aqueuses de Ru (III) dans les milieux méthane sulfonique et nitrique entre pH 1,5 et 4,2, démontre l'unicité d'une espèce ionique non condensée et possédant une seule charge positive. Toutefois il n'est pas possible de trancher entre les différentes formules que l'on peut attribuer à l'espèce ionique de Ru (III), $Ru(OH)_2^+$, RuO^+, $Ru(OH)_2(H_2O)_4^+$....

(*) Séance du 29 avril 1974.

(1) C. Bremard, G. Nowogrocki et G. Tridot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 110.
(2) P. Brito et D. Lewis, *Ark. Kemi*, 26, n° 35, 1967, p. 401.
(3) C. Bremard, G. Nowogrocki et G. Tridot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 392.
(4) C. Bremard, G. Nowogrocki et G. Tridot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1961.
(5) R. M. Wallace et R. C. Prospt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3779.
(6) C. Bremard, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Lille, 1971.
(7) L. Fletcher et Woodhead, *J. Inorg. Nucl. chem.*, 27 (7), 1965, p. 1517.

Laboratoire de Chimie minérale appliquée,
Université de Lille I,
B. P. n° 36,
59650 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Isomérie des tungstoborates.*

Note (*) de MM. **Gilbert Hervé** et **André Tézé**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'isomérie des 12-tungstoborates dérivés des acides quadratique et hexagonal est discutée. Le seul 11-tungstoborate obtenu se rattache à l'acide hexagonal et un intermédiaire est mis en évidence.

L'étude des possibilités d'isomérie chez les tungstohétéropolyanions a permis d'établir l'existence de formes α et β dans les séries XW_9, XW_{11} et XW_{12}, avec $X = Si^{IV}$, Ge^{IV}, P^V et As^V [(1), (2)]. Les résultats obtenus avec $X = B^{III}$ sont résumés ici.

L'existence d'isomères tungstoboriques est bien établie puisque Klein, en 1883 sépara deux acides tungstoboriques (3), l'un quadratique, l'autre hexagonal, auxquels Copaux (4) attribua les compositions respectives BW_{12} et BW_{14}. En réalité, Rosenheim (5) a montré qu'ils étaient tous deux du type BW_{12}, ce que confirma ensuite Souchay (6) qui, de plus, signala l'existence d'un 11-tungstoborate (7). Nous nous attachons ici aux points suivants :

— les deux composés BW_{12} correspondent-ils aux isomères α et β mis en évidence avec les autres hétéroéléments ?

— à quel isomère BW_{12} correspond le composé BW_{11} et existe-t-il des isomères dans cette série ?

— existe-t-il des 9-tungstoborates ? Sur ce dernier point, nous n'avons pu mettre en évidence de composé de cette série. Ce fait semble normal car une structure du type XW_9 dérivée de la structure de Keggin (8) implique pour l'élément central X :

— soit d'être tricoordiné, avec une géométrie pyramidale stabilisée par une paire libre. Or le bore a, dans ce cas, une orbitale *p* vacante qui entraîne une géométrie triangulaire plane.

— soit d'être tétracoordiné, avec une géométrie tétraédrique plus ou moins déformée : il existe alors une liaison X — O probablement stabilisée par la formation d'une liaison $p_\pi - d_\pi$. Or le bore n'a pas, dans ce cas, d'orbitale vacante.

1. Nature des 12-tungstoborates quadratique et hexagonal. — La polarographie et la réduction électrolytique de BW_{12} quadratique ont été étudiées en détail (9). Les spectres d'absorption des dérivés réduits sont identiques à ceux de XW_{12} α ($X = Si^{IV}$, Ge^{IV}, P^V) de même état de réduction. Cette propriété établit sans ambiguïté que l'acide quadratique est l'isomère α. L'acide lui-même est d'ailleurs isomorphe de l'acide SiW_{12} α.

Le polarogramme de BW_{12} hexagonal dans HCl 1 F se compose de trois vagues de 2, 6 et 6 e^- par ion respectivement (*fig.* 1). La réduction électrolytique dans ce milieu permet d'obtenir le dérivé réduit à 2 e^- (noté II^{12}) dont le spectre visible est très différent, non seulement de celui de II^{12}_α, mais encore de ceux des composés II^{12}_β obtenus à partir de SiW_{12} β et GeW_{12} β, identiques entre eux.

D'autre part, si le spectre infrarouge de BW_{12} α est analogue à ceux des isomères XW_{12} α (X = Si, Ge, P) (10) celui de l'acide hexagonal est différent de ceux des isomères XW_{12} β.

Il ne semble donc pas possible de rattacher BW_{12} hexagonal à la structure β. Il sera noté BW_{12} *h*.

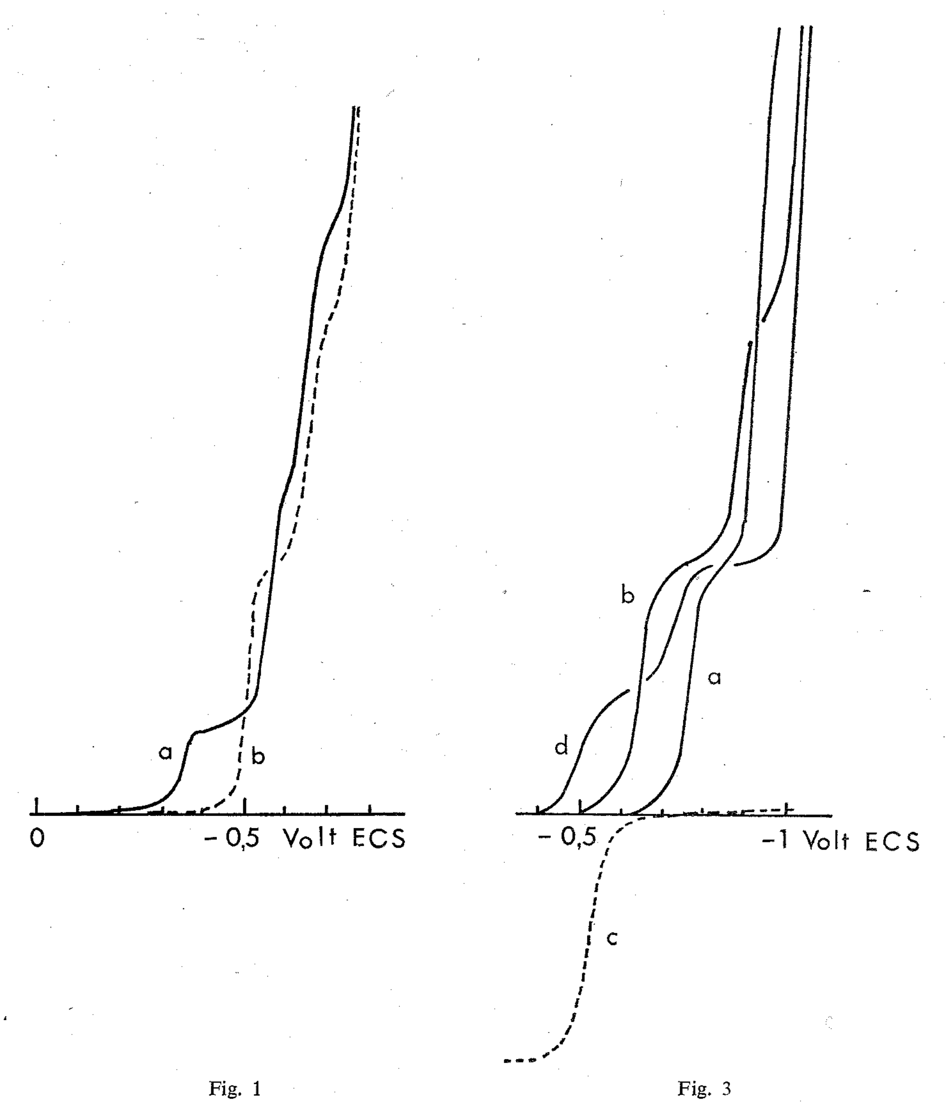


Fig. 1 Fig. 3

Fig. 1. — Polarogrammes dans HCl 1 F des 12-tungstoborates : (*a*) hexagonal, (*b*) quadratique.

Fig. 3. — Polarogrammes en tampon acétique : (*a*) BW_{11} *h*, (*b*) BW_{12} *h'*, (*c*) BW_{12} *h* (réduit à 2 e^-), (*d*) BW_{12} α.

2. Hydrolyse basique de BW_{12} α et *h*. — L'étude potentiométrique et polarographique de l'hydrolyse basique de BW_{12} α indique qu'il se décompose, à pH > 6,5 environ, directement en borate et tungstate. Il n'existe donc pas de 11-tungstoborate α stable. C'est une première particularité de ce système puisque l'isomère α est, avec Si^{IV}, Ge^{IV}, P^{V} et As^{V}, le plus stable de la série 11 ([2]).

La courbe de titrage protométrique de l'acide BW_{12} *h* par HO^- présente un premier point d'équivalence peu marqué pour 5 HO^-/BW_{12} *h* (*fig.* 2). Au-delà (le milieu cesse alors d'être tamponné par l'acidité libre), le pH de la solution varie rapidement après chaque addition de base et la courbe obtenue présente un point d'équivalence net pour 7 HO^-/BW_{12} *h*. Au delà la courbe à l'équilibre traduit la décomposition de l'hétéropoly-anion, totale après addition de 24 HO^-/BW_{12} *h*, ce qui confirme la formule $BW_{12}O_{40}H_5$, $n\,H_2O$ de l'acide hexagonal. La solution obtenue après addition de 7 équivalents de HO^- présente un polarogramme caractéristique (2 vagues de 2 e^-/ion, *fig.* 3) et son acidification donne de nouveau, très rapidement et quantitativement la solution d'acide hexagonal.

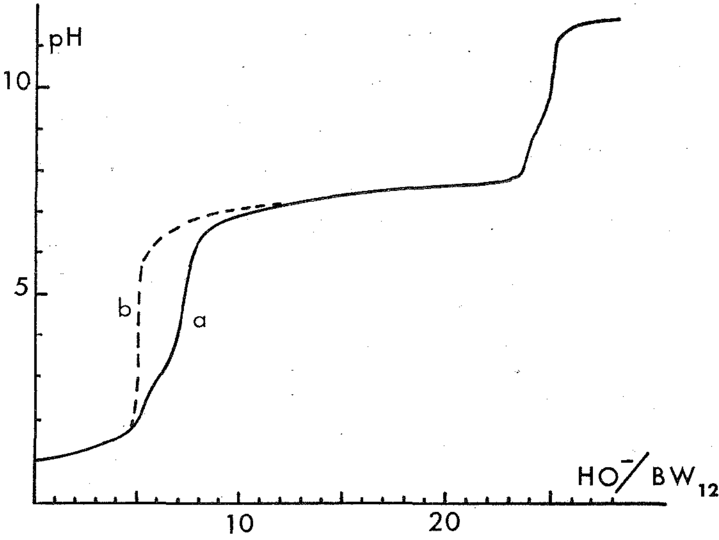


Fig. 2. — Titrage des acides 12-tungstoboriques :
(*a*) hexagonal, (*b*) quadratique.

Les sels du composé correspondant, très solubles, n'ont pu, jusqu'à présent, être obtenus purs à l'état solide.

3. NATURE DU 11-TUNGSTOBORATE. — Préparé par acidification jusqu'à pH 6,5 environ d'un mélange tungstate + acide borique en léger excès, puis précipité et purifié sous forme de sel de potassium, son analyse et sa décomposition par HO^- conduisent à la formule $(BW_{11}O_{39}H)\,K_8$, $n\,H_2O$. Son titrage par H_3O^+ montre l'existence de deux acidités faibles de pK très voisins. Son polarogramme est indiqué (fig. 3, courbe *a*) à pH 4,8.

Le passage à la série 12-tungstique par addition de W à BW_{11} a été étudié à pH $\simeq$ 5 par polarographie : on observe, après addition de une mole de tungstate par mole de BW_{11}, la formation pratiquement quantitative du composé nouveau observé lors du titrage de BW_{12} *h*. Le nouveau composé appartient donc à la série 12. Pour rappeler qu'il conduit par acidification à BW_{12} *h*, il sera noté BW_{12} *h'* et le 11-tungstoborate BW_{11} *h*. De même les 1-métalli-11-tungstoborates doivent être rattachés aux isomères *h*.

La formule de BW_{12} *h'* peut être déterminée par titrage d'un mélange BW_{11} *h*+ tungstate en excès par H_3O^+. La formation de BW_{12} *h'* correspond à l'équation

$$(BW_{11}O_{39}H)_h^{8-}+WO_4^{2-}+3\,H_3O^+ \rightleftarrows (BW_{12}O_{40}(OH)_2)_{h'}^{7-}+4\,H_2O,$$

formule en accord avec le titrage de BW_{12} *h*, qui compte tenu des cinq acidités fortes, donne

$$(BW_{12}O_{40})_h^{5-} + 2\,HO^- \rightleftarrows (BW_{12}O_{40}(OH)_2)_{h'}^{7-}.$$

Ainsi BW_{12} *h'* n'est pas, au sens strict du terme, un isomère de BW_{12} α et *h* et il est préférable de le considérer comme une espèce intermédiaire dans la dégradation partielle $BW_{12}\,h \Rightarrow BW_{11}\,h$.

Les propriétés redox de BW_{12} *h* et *h'* peuvent être comparées à pH 5, par exemple en polarographiant le dérivé réduit II_h^{12} stable dans ce milieu. En effet la polarographie oscillographique montre que les systèmes

$$O_h + 2e^- \rightleftarrows II_h \quad \text{et} \quad O_{h'} + 2e^- \rightleftarrows II_{h'}$$

sont rapides. La figure 3 (*b*, *c*) montre les polarogrammes de $O_{h'}^{12}$ et II_h^{12} à pH 4,8.

4. Formation de BW_{12} α. — Les résultats précédents montrent que l'acidification de mélanges tungstate + borate forme d'abord BW_{11} *h*, puis BW_{12} *h'*, conduisant lui-même à BW_{12} *h*. Le composé BW_{12} α ne peut donc résulter que d'une isomérisation. A pH 5,5 BW_{12} *h'* ne s'isomérise pas même à l'ébullition. A pH < 5, l'isomérisation est observée mais la vitesse devient de nouveau très faible en milieu fortement acide. La possibilité d'isoler un sel acide $(BW_{12}O_{40}H_2K_3)_h$, *n* H_2O suggère que seul l'ion $(BW_{12}\,O_{40})_h^{5-}$ peut s'isomériser, la vitesse étant maximale avec la proportion de cet ion.

Ces considérations permettent de préciser les conditions nécessaires à l'obtention des isomères BW_{12} α et *h* purs sans avoir recours, comme précédemment, à des cristallisations fractionnées rendues délicates par l'instabilité relative de ces espèces en milieu fortement acide.

(*) Séance du 22 avril 1974.

(1) P. Souchay, A. Tézé et G. Hervé, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 1013.
(2) R. Contant, J. M. Fruchart, G. Hervé et A. Tézé, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 199.
(3) D. Klein, *Ann. Chim.*, 5, n° 28, 1883, p. 429.
(4) H. Copaux, *Ann. Chim.*, 8, n° 17, 1909, p. 217.
(5) A. Rosenheim, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 70, 1911, p. 423.
(6) P. Souchay, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5, n° 18, 1951, p. 365.
(7) P. Souchay, *Ann. Chim.*, 20, 1945, p. 96.
(8) J. F. Keggin, *Nature*, 131, 1933, p. 908.
(9) J. M. Fruchart et G. Hervé, *Ann. Chim.*, 6, 1971, p. 337.
(10) R. Thouvenot, C. Rocchiccioli-Deltcheff et P. Souchay, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 455.

Laboratoire de Chimie IV,
associé au C. N. R. S., n° 146,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de pyrido [2.3-d] et [3.2-d] s-triazolo [3.4-f] pyrimidines et de pyrido [2.3-d] et [3.2-d] tétrazolo [5.1-f] pyrimidines.* Note (*) de MM. **Lionel Godefroy**, **André Decormeille**, **Guy Queguiner** et **Paul Pastour**, transmise par M. Georges Champetier.

Par une hydrolyse, nous passons des pyrido-[2.3-*d*] et [3.2-*d*] s-triazolo-[3.4-*f*] pyrimidines à leurs dérivés de substitutions en 5, les intermédiaires étant les amino-2 (*s*-triazolyl-3')-3 et amino-3 (*s*-triazolyl-3')-2 pyridines que l'on condense avec des orthoformiates ou des orthoacétates d'alkyle. Nous avons également obtenus les amino-2 (tétrazolyl-5')-3 et amino-3 (tétrazolyl-5')-2 en faisant agir l'azoture de sodium sur les chloro-4 pyrido-[2.3-*d*] et [3.2-*d*] pyrimidines. Nous avons pu de la sorte synthétiser les pyrido-[2.3-*d*] et [3.2-*d*] tétrazolo-[5.1-*f*] pyrimidines et leurs dérivés méthylés en 5.

Les pyrido-[2.3-*d*] et [3.2-*d*] *s*-triazolo-[3.4-*f*] pyrimidines **1** et **2** [1] sont préparées à partir des hydrazino-4 pyrido-[2.3-*d*] et [3.2-*d*] pyrimidines [[2], [1]]. L'ouverture du cycle pyrimidinique des composés **1** et **2** par hydrolyse basique conduit respectivement aux amino-2 (*s*-triazolyl-3')-3 et amino-3 (*s*-triazolyl-3')-2 pyridines **5** et **6**.

TABLEAU I

Spectres de RMN

Produit	F (°C)	Solvant	H_4	H_5	H_6	$H_{5'}$	CH_3	N–H
5.........	195	DMSO	5,79	4,19	5,59	6,07	–	4,72
6.........	183	DMSO	4,72	5,39	4,72	5,68	–	4,32
7.........	190-191	DMSO	5,75	4,18	5,54	–	−0,08	4,6
8.........	228	DMSO	4,69	5,39	4,69	–	−0,16	4,30
11.........	> 270	DMSO	5,96	4,33	5,62	–	–	5,24
12.........	> 270	DMSO	4,83	5,50	4,83	–	–	4,70

Produit	F (°C)	Solvant	H_5 ou CH_3	H_3 ou CH_3	H_{10}	H_9	H_8	H_7
13.........	210	$CDCl_3$	3,12	8,45	8,84	7,64	9,11	–
14.........	189	$CDCl_3$	3,07	8,52	–	9,03	7,75	8,32
15.........	153	$CDCl_3$	3,06	2,67	8,77	7,61	9,08	–
16.........	150	$CDCl_3$	3,00	2,70	–	8,98	7,71	8,25
17.........	220	DMSO	7,71	–	6,56	5,46	6,73	–
18.........	216	DMSO	7,62	–	–	6,65	5,56	6,10
19.........	147	$CDCl_3$	3,27	–	9,00	7,79	9,21	–
20.........	246	DMSO	0,58	–	–	6,60	5,52	6,01

De même les méthyl-3 pyrido-[2.3-*d*] et [3.2-*d*] *s*-triazolo-[3.4-*f*] pyrimidines **3** et **4** s'hydrolysent pour donner les amino-2 (méthyl-5' *s*-triazolyl-3')-3 et amino-3

(méthyl-5′ *s*-triazolyl-3′)-2 pyridines **7** et **8**. Les points de fusion et les spectres de résonance magnétique nucléaire des dérivés aminés sont rassemblés dans le tableau I. (Toutes les analyses sont rassemblées dans le tableau II.)

TABLEAU II

Analyses

	Analyses					
	calculé (%)			trouvé (%)		
Produit	C	H	N	C	H	N
5	52,17	4,38	43,45	52,33	4,30	43,89
6	52,17	4,38	43,45	52,19	4,30	43,18
7	54,85	5,18	39,97	54,55	5,31	40,07
8	54,85	5,18	39,97	54,80	5,20	39,70
11	44,45	3,70	51,80	44,39	3,81	51,90
12	44,45	3,70	51,80	44,31	3,60	51,70
13	58,37	3,81	37,82	58,58	3,79	37,62
14	58,37	3,81	37,82	58,19	3,81	37,49
15	60,29	4,55	35,15	59,99	4,41	35,19
16	60,29	4,55	35,15	60,12	4,40	35,20
17	48,84	2,34	48,83	48,84	2,59	48,65
18	48,84	2,34	48,83	48,90	2,43	48,68
19	51,60	3,23	45,20	51,83	3,39	45,10
20	51,60	3,23	45,20	51,68	3,12	45,20

La cyclisation des dérivés aminés **5**, **6**, **7** et **8** par l'orthoformiate de méthyle ou l'orthoacétate d'éthyle ramène à la même série étant entendu que cette voie constitue un accès commode aux hétérocycles substitués en 5.

R=H **1** → (OH⁻) **5**
R=CH_3 **3** → (OH⁻) **7**

R=H **2** → (OH⁻) **6**
R=CH_3 **4** → (OH⁻) **8**

L'hydratation puis l'hydrolyse des pyrido-[2.3-*d*] et [3.2-*d*] *s*-triazolo-[3.4-*f*] pyrimidines et de leurs dérivés méthylés en 3 s'expliquent par la localisation importante des doubles liaisons -5.6.

Bien qu'ils puissent exister sous plusieurs formes tautomères, les dérivés **5** et **6** se cyclisent en présence d'orthoformiate de méthyle en donnant respectivement les hétérocycles **1** et **2**.

En condensant l'orthoacétate d'éthyle sur les dérivés aminés **5** et **6**, nous obtenons les méthyl-5 pyrido-[2.3-*d*] et [3.2-*d*] *s*-triazolo-[3.4-*f*] pyrimidines **13** et **14**. De même les composés **7** et **8** mènent aux diméthyl-3,5 pyrido-[2.3-*d*] et [3.2-*d*] *s*-triazolo-[3.4-*f*] pyrimidines **15** et **16**.

$R'C(OR'')_3$

R		R′	R″		
H	**5**	H	CH_3	**1**	**2**
H	**5**	CH_3	C_2H_5	**13**	**14**
CH_3	**7**	CH_3	C_2H_5	**15**	**16**

Nous avons préparé deux autres dérivés aminés des composés de type **5** et **6** en faisant agir l'azoture de sodium sur les chloro-4 pyrido-[2.3-*d*] et [3.2-*d*] pyrimidines **9** et **10**. Nous obtenons respectivement les amino-2 (tétrazolyl-5′)-3 et amino-3 (tétrazolyl-5′)-2 pyridines **11** et **12**.

9 $\xrightarrow{NaN_3}$ **11** | **12**

La cyclisation des amines **11** et **12** permet la synthèse des pyrido-[2.3-*d*] et [3.2-*d*] tétrazolo-[5.1-*f*] pyrimidines **17** et **18** et de leurs dérivés méthylés en 5, **19** et **20**.

$RC(OR')_3$

11	R	R′		
11	H	CH_3	**17**	**18**
12	CH_3	C_2H_5	**19**	**20**

En conclusion, nous avons synthétisé les dérivés méthylés en 5 et diméthylés en -3.5 des pyrido-[2.3-*d*] et [3.2-*d*] *s*-triazolo-[3.4-*f*] pyrimidines, puis deux hétérocycles

qui à notre connaissance ne sont pas décrits dans la littérature : les pyrido-[2.3-*d*] et [3.2-*d*] tétrazolo-[5.1-*f*] pyrimidines ainsi que leurs dérivés méthylés en 5.

(*) Séance du 17 avril 1974.

(1) L. Godefroy, G. Queguiner et P. Pastour, (à paraître).
(2) R. K. Robins et G. H. Hitching, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2256.
(3) W. L. F. Armarego, *J. Amer. Chem. Soc.*, 4, 1962, p. 4094-4103.

Laboratoire de Chimie organique,
Institut National Supérieur
de chimie industrielle de Rouen,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transferts d'hydrogène intra et intermoléculaires catalysés par des complexes du ruthénium (II) en présence de chalcone.* Note (*) de MM. **Michel Dedieu** et **Yves-Louis Pascal**, présentée par M. Henri Normant.

La chalcone agit comme solvant accepteur d'hydrogène, dans la déshydrogénation, catalysée par $RuCl_2(PPh_3)_3$, des groupes CHOH d'alcools et glycols α-éhylèniques, et empêche ainsi partiellement le transfert intramoléculaire des atomes d'hydrogène, observé avec d'autres solvants.

Le complexe $RuCl_2(PPh_3)_3$ catalyse des transferts d'hydrogène intermoléculaires du type suivant [1] :

$$Ph-CH=CH-CO-R+2PhCHO \xrightarrow[200^\circ C]{RuCl_2(PPh_3)_3} Ph-Ph+2CO+PhCH_2-CH_2-CO-R$$

Nous avons montré dans une Note précédente [2] que ce même catalyseur induit des transferts d'hydrogène intramoléculaires dans les systèmes $R_1R_2C=CR_3-CHOH-R_4$, conduisant à des cétones $R_1R_2CH-CHR_3-CO-R_4$, sauf pour les alcools allyliques primaires qui se décarbonylent, en désactivant le catalyseur, dans la plupart des solvants.

Nous nous sommes proposé d'étudier ce qui se passait lorsqu'on utilisait la chalcone $Ph-CH=CH-CO-Ph$, qui est un bon accepteur d'hydrogène, comme solvant. Si on chauffe une solution d'alcool α-éthylénique primaire ($R_4 = H$) et du catalyseur dans la chalcone en excès, en distillant les produits obtenus au fur et à mesure de leur formation, la décarbonylation ne se produit pas et on obtient un mélange d'aldéhyde saturé et d'aldéhyde éthylènique dans des proportions variables : Ainsi l'alcool allylique conduit-il à un mélange d'acroléïne et de propanal, l'alcool crotylique à du crotonal et du butanal, la proportion d'aldéhyde saturé étant légèrement prépondérante. Les alcools α-éthyléniques secondaires fournissent également des mélanges de cétones saturées et α-éthylèniques les premières étant nettement plus abondantes.

Une quantité de chalcone équivalente à celle d'aldéhyde ou de cétone éthylénique se trouve hydrogénée.

Des résultats intéressants ont été obtenus avec la série des glycols

$$Ph-CHOH-CHOH-C(R_3)=CR_1R_2.$$

Le chauffage vers 160°C d'un mélange de glycol, de chalcone et de catalyseur $RuCl_2(PPH_3)_3$, sous atmosphère d'azote et sous pression réduite de manière à éliminer les produits de réaction au fur et à mesure de leur formation, conduit à un mélange de dicétones-α saturées $Ph-CO-CO-CHR_3-CHR_1R_2$ et de cétols-α saturés. Une quantité de chalcone équivalente à celle des dicétones-α formée se trouve hydrogénée. Il y a donc à la fois transfert d'hydrogène intramoléculaire (formation de cétols-α) et intermoléculaire (formation de dicétones-α et hydrogénation simultanée de la chalcone). Les deux réactions ne sont pas successives car le cétol-α saturé n'est pas deshydrogéné en dicétone-α dans les conditions de l'expérience.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau.

TABLEAU

Rendement global de transformation	Cétols-α (%)		Dicétones-α (%)	
	Glycol : Ph–CHOH–CHOH–CH=CH_2			
80	Ph–CO–CHOH–Et Ph–CHOH–CO–Et	30	Ph–CO–CO–Et	70
	Glycol : Ph–CHOH–CHOH–CH (CH_3)=CH_2			
60	Ph–CO–CHOH–CH $(CH_3)_2$ Ph–CHOH–CO–CH $(CH_3)_2$	25	Ph–CO–CO–CH $(CH_3)_2$	70
	Glycol : Ph–CHOH–CHOH–CH=CH–CH_3			
> 80	Ph–CO–CHOH–Pr Ph–CHOH–CO–Pr	10	Ph–CO–CO–Pr	80
	Glycol : Ph–CHOH–CHOH–CH=C (CH_3)—$(CH_2)_2$—CH=C $(CH_3)_2$			
45	0		Ph–CO–CO | $(CH_3)_2$C=CH—$(CH_2)_2$—CH (CH_3)—CH_2	100

La réaction a lieu dans la chalcone même lorsque les substituants R_1, R_2 et R_3 ne sont pas des atomes d'hydrogène, à la différence de ce que nous avions observé avec le même catalyseur mais dans un solvant non accepteur d'hydrogène ([2]).

Le glycol secondaire tertiaire Ph–CHOH–C (CH_3)OH–CH=CH_2, dans lequel il n'existe pas de groupe alcool secondaire en α de la liaison éthylénique n'est pas transformé.

La réaction de transfert intermoléculaire observée ne semble bien réussir qu'avec les glycols-α phénylés. En effet, avec le (furyl-2) vinyl glycol, Fu–CHOH–CHOH–CH=CH_2 (Fu symbolisant le cycle furannique substitué en 2), il se forme surtout des cétols-α saturés (90 %) et très peu de dicétone-α, Fu-CO-CO-Et (8 %), pour un rendement global de transformation de 75 %.

Les glycols-α aliphatiques $R_1R_2C=C(R_3)-CHOH-CHOH-C(R_3)=CR_1R_2$ conduisent à l'acroléine et à la dicétone-α saturée (60-70 % du mélange obtenu) pour le premier terme ($R_1 = R_2 = R_3 = H$) et à des cétols-α saturés (correspondant à un transfert intermoléculaire d'hydrogène) pour les termes suivants (R_1 et/ou R_2 et/ou $R_3 \neq H$), avec un faible rendement même en solution diluée, la chalcone restant inaltérée. Toutefois le citryl-propényl-glycol

$$H_3C-CH=CH-CHOH-CHOH-CH=C(CH_3)-CH_2-CH_2-CH=C(CH_3)_2$$

fournit la dicétone-α $Pr-CO-CO-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH=C(CH_3)_2$ (Rdt 40 %) mais pas de cétols-α sans doute par suite de l'encombrement stérique au niveau du complexe actif, qui empêche un transfert intermoléculaire. Il est à noter que ce

même glycol reste inaltéré ou est peu transformé dans un autre solvant que la chalcone en présence de $RuCl_2 (PPh_3)_3$ (2).

(*) Séance du 29 avril 1974.

(1) Y. Sasson et J. Blum, *Tetrahedron Letters*, n° 11, 1972, p. 1015-1018.

(2) M. Dedieu et Y. L. Pascal, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 9.

Laboratoire de Chimie organique structurale,
Université de Paris VI,
Bât. F,
4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Structure et quelques propriétés de deux formes de zincate de calcium.* Note (*) de M. **Kalésory Traore**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On décrit deux formes de zincate de calcium : l'une de structure hexagonale, correspond à la formule $Zn(OH)_4Ca$, est peu soluble dans l'eau, et est réductible en zinc métallique par voie électrochimique, l'autre, de structure tétragonale, de par la perte de poids qui accompagne sa décomposition thermique, ne correspond guère à la formule ci-dessus indiquée. Elle s'obtient presque toujours avec une quantité plus ou moins importante de la forme hexagonale, lorsque l'on précipite du zincate à partir d'un milieu ammoniacal.

Les solutions alcalines tant sodiques que potassiques de zinc, ont été depuis fort longtemps très étudiées [(1) à (17)]. On a pu ainsi isoler à partir des solutions sodiques saturées en zinc, plusieurs zincates de sodium solides plus ou moins hydratés (10). Après de nombreuses hypothèses sur la nature des ions zincate en solution, les auteurs s'accordent maintenant à considérer qu'au-dessus d'une concentration normale en alcali, tout le zinc se trouve sous la forme d'ion complexe $Zn(OH)_4^{2-}$.

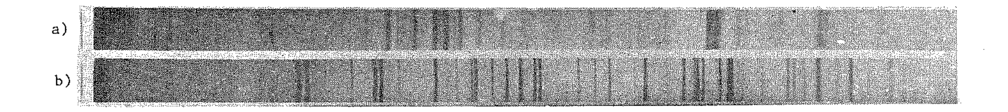
Les zincates d'alcalino-terreux en général et de calcium en particulier, ont été jusqu'ici, à notre connaissance, peu étudiés, et nous donnons ici quelques-unes des propriétés du zincate de calcium, propriétés non encore signalées jusqu'alors.

Une méthode de préparation de ce composé consiste à utiliser comme milieu basique, une solution ammoniacale; le mode opératoire en est le suivant (18) : à une solution de sel de zinc (sulfate, chlorure ou nitrate) on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à redissolution du précipité d'hydroxyde de zinc. De la solution ainsi obtenue, on précipite le zincate de calcium par addition d'eau de chaux. Ce dernier précipité est redissout par addition d'un léger excès d'ammoniaque. Cette dernière solution laissée sous vide dans un dessicateur en présence d'acide sulfurique, laisse précipiter des cristaux de zincate de calcium au bout d'un certain temps. Une deuxième méthode de préparation plus récemment décrite (19) consiste simplement à ajouter à une solution de sel de zinc, une solution appropriée de sel de calcium (nitrate, acétate, etc.) : il précipite alors un zincate de calcium. En utilisant ces deux procédés, nous avons obtenu plusieurs échantillons de zincate de calcium qui peuvent être répartis en deux groupes du point de vue de leur structure et de leur mode de décomposition notamment.

Par la seconde méthode de préparation, on obtient toujours des zincates de calcium dont le diagramme de diffraction aux rayons X, est représenté sur la figure 1 *b*. Du point de vue de l'analyse thermogravimétrique, la courbe de décomposition thermique de cette forme de zincate ne présente qu'un seul palier entre 130 et 200°C et ceci dans un domaine de température allant de la température ambiante à 1 000°C, le produit final obtenu à cette température, étant un mélange d'oxyde de calcium et de zinc. La perte moyenne d'eau observée pour un ensemble de cinq échantillons est de 19,7 % ± 0,2, la quantité dosée de calcium étant de 22,6 % ≠ 0,2. Ces valeurs concordent bien avec un zincate de formule chimique $Zn(OH)_4Ca$ pour lequel les quantités ci-dessus ont pour valeur 20,7 et 23,10 %

respectivement. Cette forme de zincate est peu soluble dans l'eau à température ordinaire, son produit de solubilité à 25°C est de 8.10^{-16}. Sa densité déterminée au picnomètre à la température ambiante est de $2,95 \pm 0,05$. L'ensemble de ces données, à savoir diagramme de diffraction aux rayons X, poids moléculaire et densité, nous a permis, grâce à une méthode d'indexation automatique des raies de cliché de poudre mis au point par D. et M. Louër [([20]), ([21])] que nous avons adaptée et légèrement améliorée, de déterminer la structure de cette forme de zincate, structure qui est du type hexagonal de paramètres $a = 9,75_5$ Å et $c = 15,36_9$ Å. Compte tenu de la valeur expérimentale de la densité, la maille élémentaire comporte ainsi treize molécules. Signalons enfin que cette forme hexagonale du zincate de calcium est réductible en zinc par voie électrochimique, en milieu basique.

La méthode de préparation en milieu ammoniacal conduit à l'obtention, soit de la forme hexagonale, soit d'une autre forme dont le cliché de diffraction aux rayons X, est représenté sur la figure 1 *a*, soit, ce qui est le plus souvent le cas, d'un mélange de ces deux formes. De par la méthode d'indexation automatique des raies de diffraction des poudres ci-dessus mentionnées on peut lui attribuer une structure de type tétragonale de paramètres $a = 16,33_1$ Å et $c = 28,32_3$ Å. De l'ensemble de nos observations il résulte



que cette forme tétragonale se forme en quantité dominante lorsqu'on utilise, lors des préparations, des solutions de sels de zinc concentrées (20 g de ClZn pour 40 cm^3 d'eau par exemple) et d'ammoniaque de normalité inférieure à 4 N. Un lavage abondant à l'eau le transforme en zincate de forme hexagonale. Ceci exclut l'hypothèse émise antérieurement par G. Bertrand ([18]) à savoir que l'action de l'eau sur les zincates obtenus par cette voie a pour effet de les dédoubler en leurs éléments, oxyde de zinc et hydroxyde de calcium. La courbe de décomposition thermique de cette forme tétragonale de zincate de calcium de la température ambiante à 1 000°C présente un deuxième palier entre 750 et 1 000°C, ce qui n'est pas le cas de la forme hexagonale. Dans le cas des échantillons constitués par un mélange de deux formes de zincates, ce deuxième pic est d'autant plus accentué que l'échantillon renferme de forme tétragonale. La forme tétragonale se dismute également en oxyde de zinc et de calcium au-dessus de 700°C avec une perte de poids de 39,8 % contre 19-20 % dans le cas de la forme hexagonale. Sa densité est nettement plus faible : $2,79 \pm 0,01$ pour nos échantillons comprenant le moins de forme hexagonale possible, lesquels sont, par ailleurs, nettement plus solubles en milieu basique (KOH). Les grandes valeurs des paramètres *a* et *c*, les faibles densités et les plus grandes valeurs des pertes de poids observées nous incitent à penser que nous sommes en présence d'un composé qui, bien qu'ayant une structure bien définie, correspondrait à une formule chimique très différente de celle du zincate de la forme hexagonale ($Zn(OH)_4Ca$). Des travaux sont en cours pour obtenir cette forme à l'état suffisamment pur pour en déterminer sa composition exacte.

(*) Séance du 29 avril 1974.

(1) HERTZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 23, 1900, p. 222.
(2) RUBENBAUER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 30, 1902, p. 331.
(3) HANTZSCH, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 30, 1902, p. 289.
(4) KUBSCHERT, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 41, 1904, p. 337.
(5) WOOD, *J. Chem. Soc.*, 97, 1910, p. 878.
(6) KLEIN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 74, 1912, p. 157.
(7) HILDEBRAND et BOWERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 1916, p. 785.
(8) HÜTTIG, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 121, 1921, p. 243; 122, 1922, p. 44; 126, 1923, p. 167; 171, 1928, p. 323; 184, 1929, p. 180.
(9) FEITKNECHT, *Hel. Chim. Pieta.*, 13, 1930, p. 314; FEITKNECHT et PETERMANN, *Korros. Mettalschutz.*, 19, 1943, p. 181.
(10) SCHOLDER, *Z. Angew. Chem.*, 46, 1933, p. 509; SCHOLDER et WEBER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 215, 1933, p. 355; *Ibid.*, 216, 1933, p. 176; SCHOLDER, WEBER, CHRISTOPH et DOLGE, *Z. Angew. Chem.*, 49, 1936, p. 255; *Z. anorg. allgem. Chem.*, 247, 1941, p. 259; SCHOLDER et HENDRICH, *Ibid.*, 241, 1939, p. 76.
(11) BRINTZINGER et WALLACH, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 47, 1934, p. 61.
(12) BERNHEIM et QUINTIN, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 388.
(13) SOCHEVANOV, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 20, 1952, p. 1119; *Ibid.*, 22, 1952, p. 1073.
(14) STACKELBERG, PILGRAM et TOOME, *Z. Elektrochem.*, 57, 1953, p. 342-350.
(15) FULTON et SWINEHART, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 864.
(16) DIRKSE, *J. Electrochem. Soc.*, 101, 1954; *Ibid.*, 106, 1959, p. 154; DIRKSE, POSTMUS et VANDERSBOSH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6022.
(17) BAKER et TRACHTENBERG, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 1045.
(18) BERTRAND, *Comptes rendus*, 115, 1892, p. 939.
(19) Brevet General Electric Company, Bulletin officiel de la propriété industrielle, n° 25, 20 juin 1969.
(20) D. LOUËR et M. LOUËR, *J. Appl. Cryst.*, 5, 1972, p. 271.
(21) Les auteurs ci-dessus cités nous ont communiqué leur programme initial.

Laboratoire d'Électrochimie
et de Chimie physique du Corps Solide,
Équipe de Recherche associée
au C. N. R. S., n° 468,
Université Louis Pasteur,
1, *rue Blaise-Pascal,*
67000 *Strasbourg.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Chromatographie par perméation de gel haute résolution par recyclage : séparation des isomères configurationnels du diphényl-2.4 pentane et du triphényl-2.4.6 heptane.* Note (*) de MM. **James Lesec, Bruno Jasse** et **Claude Quivoron,** présentée par M. Georges Champetier.

La technique de recyclage, utilisée en chromatographie par perméation de gel, permet la séparation quantitative des isomères configurationnels méso et racémique du diphényl-2.4 pentane et des isomères configurationnels méso 1, méso 2 et racémique du triphényl-2.4.6 heptane. Ces séparations sont interprétées par des différences décelables entre les conformations moyennes adoptées par ces isomères.

1. INTRODUCTION. — Dans une Note précédente [1], nous avons montré que la technique de recyclage en chromatographie par perméation de gel (G. P. C.) est parfaitement adaptée à l'étude des séparations quantitatives de solutés de bas poids moléculaires et de volumes molaires très voisins, comme c'est le cas des isomères configurationnels. Nos premières expériences ont porté sur des couples de diastéréoisomères d'acétal-alcools, en utilisant le tétrahydrofuranne ou l'éther di-isopropylique comme solvant chromatographique [1]. Les séparations ont été interprétées par des interactions spécifiques par liaison hydrogène soluté-solvant, différentes pour chaque diastéréoisomère d'un même couple.

Il nous a paru fondamental de savoir si de telles séparations pouvaient être étendues à des isomères configurationnels ne donnant pas lieu à des interactions spécifiques avec le solvant et dont les différences de volumes hydrodynamiques ont, par conséquent, pour origine des différences entre leurs conformations moyennes dans le solvant considéré.

Nous avons porté notre choix sur les isomères configurationnels du diphényl-2.4 pentane et du triphényl-2.4.6 heptane, qui sont considérés comme des molécules modèles du polystyrène :

$CH_3-\overset{*}{C}H-CH_2-\overset{*}{C}H-CH_3$ (each CH bearing a phenyl group)

(I_A, I_B)

$CH_3-\overset{*}{C}H-CH_2-CH-CH_2-\overset{*}{C}H-CH_3$ (each CH bearing a phenyl group)

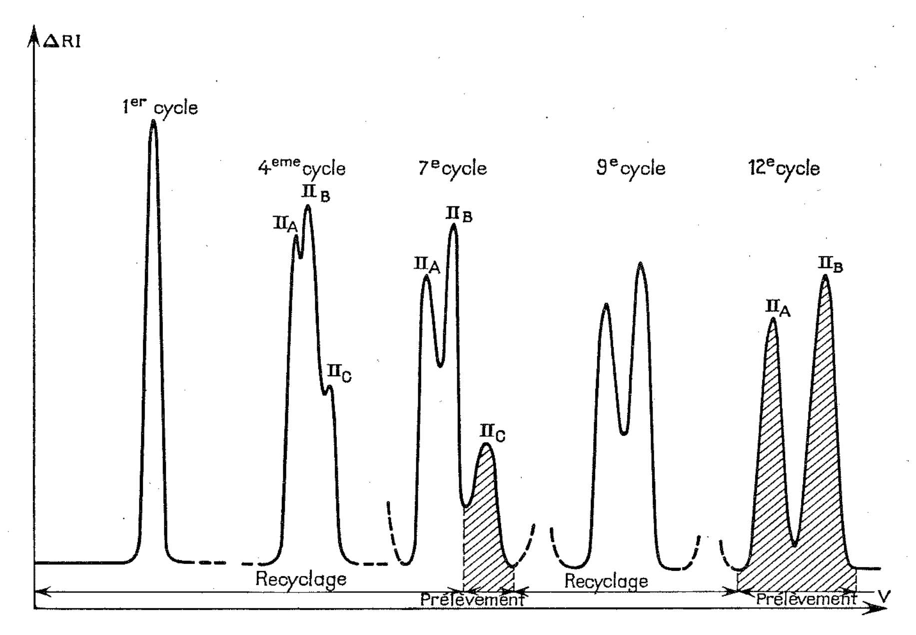
(II_A, II_B, II_C)

Le diphényl-2.4 pentane, possédant deux atomes de carbone asymétrique, existe sous deux formes : méso et racémique, également désignées respectivement par les notations : isotactique et syndiotactique, par analogie avec les configurations stéréorégulières correspondantes du polystyrène. Le triphényl-2.4.6 heptane, en raison de sa structure particulière, possède trois isomères configurationnels : deux formes méso (iso- et syndiotactique) et une forme racémique (hétérotactique).

Le diphényl-2.4 pentane a été préparé selon Overberger et Bonsignore [2] et le triphényl-2.4.6 heptane, suivant une méthode mise au point par l'un de nous [3].

2. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les chromatogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un appareil « Waters Associates » modèle 301, équipé d'une vanne permettant le recyclage. Le support utilisé est un gel de polystyrène de faible porosité (« Poragel » 60 Å), disposé dans dix colonnes chromatographiques (longueur unitaire : 3 pieds; diamètre : 3/8″). Le solvant chromatographique est l'éther di-isopropylique.

Les expériences en G. P. C. par recyclage ont effectivement conduit à des séparations des deux isomères configurationnels du diphényl-2.4 pentane d'une part et des formes



Pics chromatographiques du triphényl-2.4.6 heptane au cours des différents recyclages (quantité injectée : 800 μl; solvant chromatographique : éther di-isopropylique; vitesse d'élution : 3,5 ml/mn).

iso-, syndio- et hétérotactique du triphényl-2.4.6 heptane, d'autre part. Le nombre de recyclages permettant, dans le cas du diphényl-2.4 pentane, d'aboutir à deux pics nettement séparés, est de 17 pour une vitesse d'élution de 3,5 ml/mn. La figure ci-dessus illustre le recyclage chromatographique des trois isomères du triphényl-2.4.6 heptane (II_A, II_B et II_C), annotés dans cet ordre, pour des volumes d'élution croissants. On peut constater sur cette figure que les trois pics chromatographiques sont décelables dès le quatrième recyclage. D'un point de vue pratique, l'isomère II_C est prélevé lors du septième cycle; les deux autres, au bout de douze recyclages.

Les différences relatives $\Delta V/V$ [4] des volumes d'élution des isomères configurationnels pris deux à deux, sont les suivantes :

— diphényl-2.4 pentane : I_A/I_B : $3{,}1.10^{-2}$.

— triphényl-2.4.6 heptane : II_A/II_B : $2{,}7.10^{-2}$; II_B/II_C : $5{,}8.10^{-2}$; II_A/II_C : $8{,}6.10^{-2}$.

Il nous a, par ailleurs, été possible d'identifier les isomères configurationnels en partant de quantités injectées de l'ordre du gramme et en les caractérisant par leurs bandes spéci-

fiques en spectroscopie infrarouge [(5), (6)], après évaporation du solvant chromatographique. La correspondance ainsi déduite est la suivante :

	diphényl-2.4 pentane		triphényl-2.4.6 heptane		
Fraction :	I_A	I_B	II_A	II_B	II_C
Isomère :	syndio (racémique)	iso (méso)	syndio (méso 1)	hétéro (racémique)	iso (méso 2)

3. DISCUSSION. — Ces résultats expérimentaux montrent qu'il est possible, par G. P. C. en recyclage de séparer d'une façon préparative des isomères configurationnels. De plus, dans le cas présent des diphényl-2.4 pentane et triphényl-2.4.6 heptane, les séparations nous semblent plus aisées qu'en chromatographie en phase gazeuse (5).

De telles séparations peuvent être interprétées très vraisemblablement par des volumes hydrodynamiques différents, adoptés par les isomères configurationnels correspondant à chaque molécule modèle. On sait, en effet, que chaque isomère configurationnel existe sous une ou plusieurs conformations, dont les proportions et les énergies correspondantes ont pu être calculées (7). Les conformations moyennes des isomères du diphényl-2.4 pentane et du triphényl-2.4.6 heptane doivent certainement conduire, dans chacun des cas, à des volumes hydrodynamiques distincts et décelables par la technique de G. P. C. par recyclage. En particulier, nous avons pu vérifier, à partir de modèles moléculaires, que la conformation prédominante *t t* de l'isomère racémique du diphényl-2.4 pentane a un volume molaire supérieur à celui de la conformation tg^+ (g^- t) de l'isomère méso ce qui doit expliquer l'ordre d'élution observé.

Si les séparations décrites dans cette Note ont vraisemblablement pour origine déterminante des différences d'ordre conformationnel, un doute subsiste quant à la participation éventuelle, lors de ces séparations, d'un phénomène d'adsorption sélective des différents solutés sur le gel. Des expériences effectuées en remplaçant le support « Poragel » 60 Å par un gel du type « Styragel » 10^4 Å, n'ont conduit à aucune séparation au terme d'un nombre équivalent de recyclages. Bien que, dans le cas de ces deux types de gels gonflés par de l'éther di-isopropylique, il soit difficile de comparer les surfaces spécifiques respectives dont dépendent les phénomènes éventuels d'adsorption, il ne nous paraît pas qu'une adsorption sélective sur le gel soit un facteur déterminant dans ces séparations.

(*) Séance du 29 avril 1974.
(1) J. LESEC, F. LAFUMA et C. QUIVORON, *Comptes rendus* 278, série C, 1974, p. 1069.
(2) C. G. OVERBERGER et P. V. BONSIGNORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5427.
(3) B. JASSE, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(4) J. LESEC, F. LAFUMA et C. QUIVORON, *J. Chrom. Sci.* (à paraître).
(5) D. LIM, M. KOLINSKY, J. PETRANEK, D. DOSKOCILOVA et B. SCHNEIDER, *Polym. Lett.*, 4, 1966, p. 413.
(6) B. JASSE, A. LETY et L. MONNERIE, *J. Mol. Structure*, 18, 1973, p. 413.
(7) F. A. BOVEY, *Polymer Conformation and Configuration*, Academic Press, New York, 1969, p. 78; S. GORIN et L. MONNERIE, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 869; S. GORIN, *J. Chim. Phys.*, 67, 1970, p. 885.

J. L. et C. Q. :
Laboratoire de Physicochimie macromoléculaire
de l'Université de Paris VI,
10, rue Vauquelin,
75231 *Paris-Cedex* 05;
B. J. :
Laboratoire de Physicochimie structurale
et macromoléculaire
de l'École supérieure de Physique
et Chimie industrielles
de la Ville de Paris,
10, rue Vauquelin,
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La distribution du cuivre dans les verres rouges des vitraux médiévaux.* Note (*) de Mme **Martha Spitzer-Aronson**, présentée par M. Ivan Peychès.

D'après nos études par sonde électronique et par rétrodiffusion d'électrons, il y aurait dans les couches rouges (dès la fabrication et selon le taux de « striking ») coexistence de : E_0 (cuivre cuivrique, incolore, diffusant facilement dans le verre environnant) et E_1 (cuivre cuivreux ou métal, colloïdal, rouge, ne diffusant pas). La présence du cuivre dans les couches incolores serait due : *a.* à la diffusion de E_0 à partir du rouge adjacent, ou *b.* à la totalité du cuivre resté sous forme de E_0, *enfermée* dans des couches rouges en épingle à cheveux.

L'étude du colorant dans les vitraux rouges médiévaux est rendue difficile par la structure de leurs verres qui ne sont pas colorés dans la masse, mais constitués par des couches colorées alternant avec des couches incolores, seul moyen de rendre compatible la forte densité optique de la couleur avec la transparence souhaitée pour l'ensemble. Si ces couches

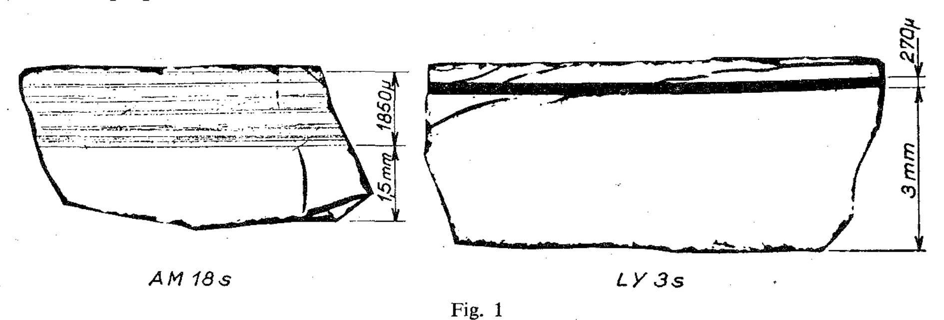


Fig. 1

sont fines (microns ou dizaines de microns d'épaisseur) ce sont les « feuilletés ». S'il y a une seule couche rouge (centaine de microns) enrobée dans des couches incolores, ce sont les « plaqués » des vitraux plus tardifs. Il est présumé que l'élément colorant est le cuivre. Nous avons voulu le vérifier en appliquant les méthodes récentes d'analyse par microsonde électronique à rayons X [(1), (2)].

Le Service des Monuments Historiques a bien voulu nous confier pour cette étude des échantillons de vitraux médiévaux, dont nous avons préparé des coupes perpendiculaires aux faces du vitrail et après études et photos au microscope, nous avons particulièrement choisi trois échantillons : l'un à couche colorée « feuilletée » AM-18 (Amiens XIIIe siècle), le second à couche unique « plaquée » LY-3 (Lyon XVe siècle), le dernier LM-6 (Le Mans XIIIe siècle), présentant une structure intermédiaire. Dans la partie colorée, les couches rouges, dont certaines sont repliées sur elles-mêmes, y sont séparées par des couches incolores de plusieurs dizaines de microns. C'est cet échantillon qui nous a le mieux aidés à comprendre les phénomènes inattendus qui se présentent.

Nous avons pu utiliser quatre microsondes à rayons X : une « Cameca » de la première génération (CA), une « Jeol » (J), une « Cambridge » (CB) et une « Cameca » d'une nouvelle génération (CA'). Elles sont munies, sauf CA et CA' d'un dispositif de microscopie à balayage. Les difficultés sont venues surtout du fait que nous attendions une correspondance stricte, cuivre = couleur rouge, entre les couches rouges (dont la surface de séparation

avec les couches incolores qui les enserrent est presque toujours très nette) et la présence du cuivre manifestée par l'apparition de la raie K_α de ce métal lors de l'utilisation de la sonde. Or il n'en est pas ainsi. D'une façon générale si l'on trouve toujours du cuivre dans les couches rouges, on en trouve aussi dans les couches incolores.

Avec l'échantillon LY-3 (*fig.* 1) (études CA, CB) la teneur en cuivre reste fixe quand on traverse la couche rouge mais décroît jusqu'à s'annuler quand on s'en écarte de 40-50 μ dans la couche incolore « support ».

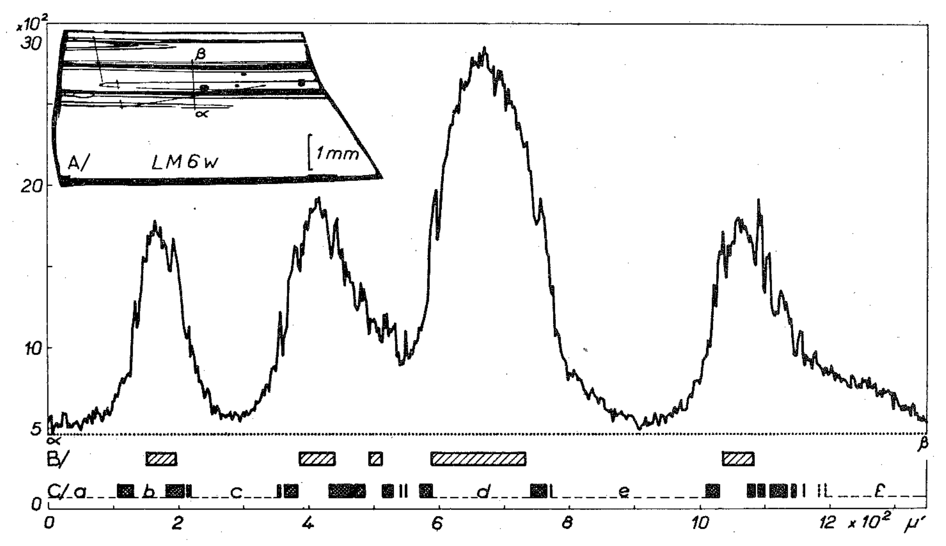


Fig. 2. — Courbe du nombre de coups du récepteur pour CuK_α en fonction du déplacement de la sonde sur le trajet α — β.

A. Coupe du vitrail avec trajets de la sonde.

B. Maximum de rétrodiffusion des électrons.

C. Section des couches rouges sur le trajet.

Avec AM-18 (*fig.* 1) (études CA, J, CB) nous retrouvons le même phénomène que plus haut dans la couche incolore large qui touche la zone « feuilletée ». Mais à travers le « feuilleté », avec ses couches incolores très étroites enserrées dans des couches rouges, nous avons seulement trouvé jusqu'ici une variation faible de la teneur en cuivre.

Avec LM-6 (*fig.* 2) (études CB, J, CA) nous obtenons bien pour certaines des couches incolores assez larges des résultats analogues aux précédents. La teneur en cuivre diminue à partir des couches rouges adjacentes et à 40-50 μ on constate l'absence du cuivre. Mais il reste certaines couches incolores où au contraire la teneur en cuivre est plus grande que dans les couches rouges qui l'enserrent et présente même un maximum dans la région centrale. Ainsi dans le trajet α-β du spot de la sonde (*fig.* 2) on constate dans les quatre régions incolores *a*, *c*, *e*, *f*, que la teneur du cuivre diminue jusqu'à s'annuler quand on s'éloigne des couches rouges; mais il n'en est pas de même pour des régions incolores *b* et *d* où on observe un maximum de la teneur en cuivre. Il est intéressant de constater que *b* et *d* sont enfermées par des couches rouges repliées sur elles-mêmes en épingle à cheveux. D'autre part avec CB et J ont été réalisées des photos de composition par rétrodiffusion d'électrons. Sur J, une série de points repères y a été notée où la teneur en cuivre a été

évaluée. Nous constatons que les maximums de rétrodiffusion sont liés à la teneur en cuivre plus qu'à la présence de la coloration rouge. C'est ainsi que les régions incolores *b* et *d* correspondent à des maximums de rétrodiffusion.

En général les études faites sur la structure du verre sont d'accord avec la possibilité de diffusions à l'intérieur du verre [([3]) à ([6]), ([17])].

Nous expliquerons les résultats précédents en supposant que, dans le vitrail, le cuivre se trouve dans l'un ou l'autre de deux états, l'un incolore E_0 (ions cuivriques), l'autre E_1 entraînant la couleur rouge (oxyde cuivreux ou cuivre élément à l'état colloïdal). Tandis que le cuivre dans l'état E_0 peut diffuser lorsque le verre est encore chaud, il ne le peut pas dans l'état E_1. Cela n'est pas en contradiction avec ce que l'on sait de l'obtention de la coloration du verre rouge au cuivre (colorants de saturation ou colloïdaux) [([7]) à ([11])].

Si un verre de constitution normale, additionné d'oxyde de cuivre, se trouve placé dans des conditions réductrices, le mélange reste incolore à haute température (1 000°). Refroidi assez rapidement il reste incolore. Mais si on le réchauffe à une température moyenne (de l'ordre de 550°) pendant un certain nombre de minutes, il prend brusquement une teinte rouge. Ce phénomène d'apparition brusque de la couleur est appelé « striking » par les anglo-saxons [([11]) à ([14])]. Le verre devient opaque sous des épaisseurs de l'ordre du millimètre et c'est seulement en couches minces qu'il possède par transparence une belle couleur rouge. C'est pour cette raison que les artisans du Moyen-Age auraient fabriqué les vitraux rouges en recouvrant successivement le support initial de verre rouge et de verre incolore sans cuivre [([15]), ([16])].

On peut donc supposer que les couches rouges contiennent à la fois du cuivre n'ayant pas subi le phénomène de la coloration brusque (c'est le cuivre dans l'état E_0 susceptible de diffusion) et du cuivre l'ayant subi (à l'état colloïdal E_1 qui ne diffuse pas). Nous pouvons expliquer ainsi que du cuivre (en l'état E_0) ait diffusé dans les couches initialement sans cuivre au voisinage du rouge, la teneur du cuivre diminuant quand on s'en éloigne; c'est le cas que nous appellerons normal. Au contraire, quand nous avons un maximum de teneur en cuivre, dans une couche incolore (cas anormal) ce serait dû au fait que nous avons affaire au verre n'ayant pas subi la coloration brusque par suite de son histoire thermique particulière au cours du refroidissement.

En fait, dans les cas anormaux, nous avons constaté que la couche incolore est *enfermée* dans une même couche rouge repliée en épingle à cheveux. Il s'agirait d'une gouttelette contenant du cuivre, mais n'ayant subi le « striking » qu'à sa surface. Cette gouttelette se trouve enrobée dans du verre incolore initialement sans cuivre. Dans l'étude en rétro-diffusion d'électrons c'est l'ensemble du cuivre dans l'état E_0 ou E_1, qui est actif. On peut donc avoir un maximum de la rétrodiffusion dans une couche incolore anormale.

(*) Séance du 6 mai 1974.

([1]) J. M. Bettenbourg, *Congrès int. du Verre*, 3, 1971, p. 238, Inst. du Verre, Paris.
([2]) R. H. Brill, *Congrès int. du Verre*, 3, 1971, p. 307-316, Inst. du Verre, Paris.
([3]) B. E. Waren, *J. Amer. Ceram.*, 24, 1941, p. 256-261.
([4]) W. H. Zachariansen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 3841-3851.
([5]) I. Peychès, *Verres, Réfractaires* (*Congrès int. du Verre*, 25, n°s 4-5, 1971, p. 169-175).
([6]) H. Scholze, *Le Verre*, Inst. du Verre, Paris.
([7]) Ad. Legrenier, *Notes verrerie*, R. U. M., 1903.
([8]) Ad. Legrenier, Gillard et Dubrul, *Rech. Color. Verre, Cément.* (*Rev. Belg. Ind. Verre*, 1933).
([9]) Ad. Legrenier, Gillard et Dubrul, *Verre et Sil. Ind.* (*J. Soc. Glass Techn.*, 1936).
([10]) Ad. Legrenier, Gillard et Dubrul, *La Vie du Verre*, Bibl. Scient. Belge.

([11]) W. A. WEYL, *J. Soc. Glass Tech.*, 29, 1945, p. 375.

([12]) ATMA RAM et RASAD, *Mechanism of formation of color in copper red glass* (*Centr. Glass et Ceram. Res. Inst. Bull.*, 1962, p. 256-269, Indian).

([13]) J. SAWAI et J. KUBO, *J. Soc. Chem. Ind. Jap.*, suppl., 40, n° 3, 1937, p. 89 B/90 B.

([14]) RIEDEL et ZSCHIMMER, *Keram. Rundschau*, 37, n°s 12, 14, 16, 32, 34, 37, 1929.

([15]) G. FRENZEL, E. FRODL-KRAFT, *Referat Corpus V. M. A.*, Erfurt, Oest, Zeit, 1962.

([16]) E. FRODL-KRAFT, *Die Glasmalerei*, Schroll-Vienne, 17, 1970, p. 93-114.

([17]) A. WINTER, *Glassformation* (*J. Amer. Ceram. Soc.*, 40, 1957, p. 54-58).

Laboratoire de Physique corpusculaire,
Collège de France,
11, *place Marcellin-Berthelot,*
75005 *Paris.*

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Étude théorique de la détermination des coefficients stœchiométriques des réactions chimiques : extension de la méthode des variations continues au cas où les solutions-mères ne sont pas équimoléculaires.* Note (*) de M. **Roger Douillard**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre qu'en suivant un protocole expérimental voisin de celui de la méthode des variations continues [(1), (2)] mais avec des réactifs en solutions non équimoléculaires on peut déterminer la stœchiométrie et la constante d'équilibre d'une réaction chimique.

La méthode des variations continues [(1), (2)] permet de déterminer la stœchiométrie et la stabilité des complexes en solution. Il faut pour cela mesurer une propriété moléculaire du complexe formé lors du mélange en proportions variables de deux solutions-mères équimoléculaires des réactifs qui donnent naissance au complexe. Lorsque pratiquement on ne peut utiliser des solutions équimoléculaires des réactifs, il semble possible de déterminer la formule des complexes formés. Nous présentons ici la théorie de cette détermination.

1. Soient deux corps $\mathscr{A}$ et $\mathscr{B}$ de formule moléculaire $\mathscr{A}_a$ et $\mathscr{B}_b$ à des concentrations moléculaires A et B; ils donnent naissance en solution à un complexe de formule $\mathscr{A}_\alpha \mathscr{B}_\beta$ dont la concentration est C :

(1) $$\mu \mathscr{A}_a + \nu \mathscr{B}_b \rightleftarrows \pi \mathscr{A}_\alpha \mathscr{B}_\beta,$$

(2) $$A^\mu . B^\nu = \mathscr{K} C^\pi,$$

μ, a, ν, b, π, α et β sont des entiers positifs, $\mathscr{K}$ la constante d'équilibre. Considérons maintenant les notations équivalentes aux précédentes :

(3) $$m \mathscr{A}_a + n \mathscr{B}_b \rightleftarrows \mathscr{A}_\alpha \mathscr{B}_\beta,$$

(4) $$A_s^m . B_s^n = K C_s,$$

où $m\pi = \mu$, $n\pi = \nu$, $K = \mathscr{K}^{1/\pi}$ et où l'indice s désigne les concentrations des corps effectivement en solution à l'équilibre. On a par ailleurs :

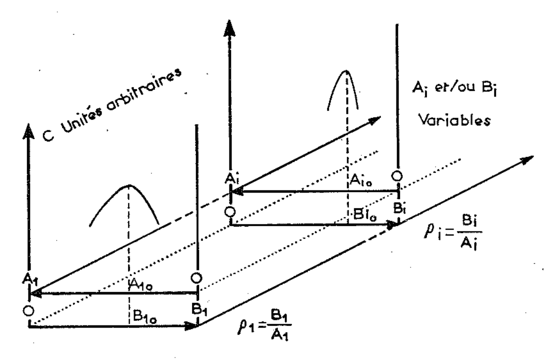
(5) $$A_s + m C_s = A_t,$$

(6) $$B_s + n C_s = B_t.$$

L'indice t désigne les concentrations totales des corps introduits à l'origine dans le système.

2. Considérons les gammes de variations continues dont les solutions-mères non équimoléculaires sont aux concentrations A_i et B_i et où la molarité totale M des réactifs introduits dans chaque mélange est

(7) $$M = A_t + B_t = x A_i + (1-x) B_i \qquad \text{avec} \quad 0 < x < 1.$$



Représentation schématique du protocole expérimental.

La grandeur Q définie par

$$Q = \rho_i x A_i + (1-x) B_i,$$

est constante pour une gamme i de variations continues et égale à B_i si l'on choisit

$$(8) \qquad \rho_i = \frac{B_i}{A_i},$$

ce qui d'après l'égalité (7) est équivalent à

$$(9) \qquad \rho_i A_t + B_t = B_i.$$

3. Considérons maintenant les concentrations A_t et B_t pour lesquelles C_s est la plus grande à l'équilibre dans une gamme de variations continues.

On a alors

$$(10) \qquad \frac{dC_s}{dA_t} = \frac{dC_s}{dB_t} = 0.$$

D'où en dérivant les relations (4), (5) et (6) par rapport à A_t et en tenant compte de (10) :

$$(11) \qquad m B_s \frac{dA_s}{dA_t} + n A_s \frac{dB_s}{dA_t} = 0$$ [cette relation découle de la dérivation de (4)],

$$(12) \qquad \frac{dA_s}{dA_t} = 1,$$

$$(13) \qquad \frac{dB_s}{dA_t} = \frac{dB_t}{dA_t}.$$

Le calcul de A_s, B_s et C_s à partir du système formé par les relations (5), (6), (11), (12) et (13) permet de réécrire la relation (4) en fonction de A_t et B_t :

$$(14) \qquad (n A_t - m B_t)^{m+n} \left(-\frac{dB_t}{dA_t}\right)^n = n^{m-1} m^{n-1} K \left(1 + \frac{dB_t}{dA_t}\right)^{m+n-1} \left(m B_t + n A_t \frac{dB_t}{dA_t}\right).$$

En notant A_{i0} et B_{i0} les valeurs particulières de A_t et B_t définies par (10) et en tenant compte de la relation (9) qui lie A_t et B_t, (14) devient

$$(15)\quad (n\,A_{i0}-m\,B_{i0})^{m+n}\left(-\frac{dB_{i0}}{dA_{i0}}\right)^{n}=n^{m-1}\,m^{n-1}\,K\left(1+\frac{dB_{i0}}{dA_{i0}}\right)^{m+n-1}\left(m\,B_{i0}+n\,A_{i0}\frac{dB_{i0}}{dA_{i0}}\right),$$

avec

$$(15')\quad \frac{dB_{i0}}{dA_{i0}}=\frac{dB_i}{dA_{i0}}-\rho_i-A_{i0}\frac{d\rho_i}{dA_{i0}}.$$

On vérifie que, aux différences de notation près, les relations (15) et (15′) sont équivalentes à la relation (7) déterminée par Job en 1925 ([1]) lorsque l'on ne considère qu'une seule gamme de variations continues ($d\,B_i/d\,A_{i0}=0$, $d\rho_i/d\,A_{i0}=0$). Si de plus les solutions-mères sont équimoléculaires ($A_i=B_i$), on a $\rho_i=1$ et donc $d\,B_{i0}/d\,A_{i0}=-1$; on retrouve alors la relation connue

$$(16)\quad \frac{A_{i0}}{B_{i0}}=\frac{m}{n}.$$

4. Dans le cas général où les solutions-mères ne sont pas équimoléculaires et où l'on tient compte de plusieurs gammes de variations continues (*fig.*), *toutes les* VARIABLES *de la relation* (15) *sont connues à l'exception de* $d\,B_{i0}/d\,A_{i0}$. Pour accéder à cette grandeur, il semble indispensable de déterminer au moins sous forme implicite une ou des fonctions phénoménologiques $B_{i0}=f(A_{i0})$. On peut en particulier tirer profit de la relation (15′) où $d\,B_i/d\,A_{i0}$ et $d\rho_i/d\,A_{i0}$ ne sont pas connus.

La façon la plus simple d'accéder à ces grandeurs paraît être le recours à des fonctions phénoménologiques. $B_i=g(A_{i0})$ et $\rho_i=h(A_{i0})$. Remarquons que *a priori* ces calculs ne paraissent possibles que si A_i et B_i varient de façon continue. Dans le cas où B_i est constant, on a évidemment $d\,B_i/d\,A_{i0}=0$.

5. Considérons maintenant des données expérimentales relatives à un certain nombre de gammes de variations continues i (*fig.*) qui fournissent donc pour chaque gamme un ensemble $\{E_i\}$ de trois valeurs expérimentales $\{A_{i0},\ B_{i0},\ dB_{i0}/dA_{i0}\}$ où dB_{i0}/dA_{i0} est déterminé comme indiqué au paragraphe précédent.

Il est théoriquement possible de déterminer m, n et K à partir des ensembles $\{E_i\}$ et de la relation (15) de deux façons au moins :

a. On choisit des couples (m, n) et on calcule K à partir de la relation (15) pour les différents ensembles $\{E_i\}$. Le ou les couples (m, n) convenables sont ceux pour lesquels K est effectivement constant quel que soit l'ensemble $\{E_i\}$.

b. On considère la relation

$$(17)\quad (m+n-1)\log\left|1+\frac{dB_{i0}}{dA_{i0}}\right|+\log\left|m\,B_{i0}+n\,A_{i0}\frac{dB_{i0}}{dA_{i0}}\right|-n\log\left|-\frac{dB_{i0}}{dA_{i0}}\right|$$
$$=-\log(K\,n^{m-1}\,m^{n-1})+(m+n)\log|n\,A_{i0}-m\,B_{i0}|,$$

qui découle directement de la relation (15) et que nous symboliserons par

$$(18)\quad F\{E_i\}=-\log\Gamma+(m+n)\,G\{E_i\}.$$

On choisit alors des couples (m, n). Ceux qui conviennent sont ceux pour lesquels $F\{E_i\}$ est effectivement une fonction linéaire de $G\{E_i\}$ et pour lesquels la valeur de $(m+n)$ déterminée à partir de la relation (18) est compatible avec le couple (m, n) choisi. On peut ensuite préciser m, n et K en appliquant la méthode précédente à un nombre restreint de couples (m, n).

6. Pour terminer, il convient de remarquer que :

a. Cette extension de la méthode des variations continues reste soumise aux limitations expérimentales reconnues par Job [2]; limitations qui résident essentiellement dans la détermination d'une grandeur proportionnelle à la concentration du complexe de formule $\mathcal{A}_\alpha \mathcal{B}_\beta$.

b. En tenant compte des limites dans lesquelles varient les données expérimentales et lorsque les ordres de grandeur de m et n sont connus, on peut éventuellement :

– simplifier la relation (15);

– préciser certaines contraintes sur les valeurs de m et n, contraintes dues aux signes des facteurs de la relation (15).

(*) Séance du 29 avril 1974.

(1) P. Job, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 928-930.
(2) P. Job, *Anal. de Chimie*, 9/10, 1928, p. 113-203.

Laboratoire de Chimie biologique et de Photophysiologie (I. N. R. A.), Institut National Agronomique Paris-Grignon, 78850 Thiverval-Grignon.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur le calcul des glissements qui interviennent dans la déformation plastique homogène des cristaux métalliques de structure cubique à faces centrées ou cubique centrée.* Note (*) de M. **Claude Goux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Parmi les 12 systèmes de glissement d'un cristal métallique de structure cubique à faces centrées, 8 seulement sont linéairement indépendants. Ils sont déterminés sans ambiguité dans toute déformation homogène. Une conclusion similaire s'applique pour le système cubique centré. Toutefois, il est nécessaire de prendre en considération des critères d'ordre physique si l'on veut définir complètement, sur le plan physique, le processus de la déformation.

Dans une précédente Note nous avons montré comment la déformation plastique homogène la plus générale d'un monocristal métallique fait intervenir au moins 8 systèmes de glissement ([1]). Nous nous proposons de préciser ici comment cette règle peut s'appliquer aux métaux de structure cubique à faces centrées ou cubique centrée.

Dans la suite, nous désignerons par G (**G**, **P**, a) toute déformation homogène par glissement dont :

— **G** est un vecteur définissant la direction de glissement;

— **P** est la normale orientée au plan de glissement;

— a est l'abscisse du glissement, parallèle à **G**, d'un point de cote unité par rapport à **P**.

On a montré précédemment ([1]) que les termes de la matrice $\overline{\overline{\mathrm{G}}}$ (**G**, **P**, a) correspondant au glissement précédent, se présentent sous la forme

(1) $$g_{u,v} = \frac{a}{\sqrt{g_x^2+g_y^2+g_z^2}\sqrt{p_x^2+p_y^2+p_z^2}}\, g_u\, p_v,$$

ou encore

$$g_{u,v} = a'\, g_u\, p_v.$$

De manière condensée, on écrira :

(2) $$\overline{\overline{\mathrm{G}}}(\mathbf{G}, \mathbf{P}, a) = \| g_{u,v} \| = \| a'\, g_u\, p_v \|.$$

Dans ces conditions, si G (**G**, **P**, a), G_1 ($\mathbf{G}_1$, **P**, a_1) et G_2 ($\mathbf{G}_2$, **P**, a_2) désignent trois déformations de même plan **P**, telles que $\mathbf{G}_1$ et $\mathbf{G}_2$ ne sont pas parallèles, on peut toujours trouver deux nombres α_1 et α_2 tels que

(3) $$\mathrm{G}(\mathbf{G}, \mathbf{P}, a) = \alpha_1\, \mathrm{G}_1(\mathbf{G}_1, \mathbf{P}, a_1) + \alpha_2\, \mathrm{G}_2(\mathbf{G}_2, \mathbf{P}, a_2).$$

En désignant par $g_{1,u}$ et $g_{2,u}$ les coordonnées g_u de $\mathbf{G}_1$ et $\mathbf{G}_2$ respectivement, cette relation équivaut d'après (2), à

(4) $$a'\, g_u\, p_v = \alpha_1\, a'_1\, g_{1,u}\, p_v + \alpha_2\, a'_2\, g_{2,u}\, p_v,$$

soit à

(5) $$a'\, \mathbf{G} = \alpha_1\, a'_1\, \mathbf{G}_1 + \alpha_2\, a'_2\, \mathbf{G}_2.$$

Il est toujours possible de trouver des nombres α_1 et α_2 satisfaisant à cette relation, quels que soient $\mathbf{G}$, $\mathbf{G}_1$, $\mathbf{G}_2$, a', a'_1 et a'_2, pourvu que $\mathbf{G}_1$ et $\mathbf{G}_2$ ne soient pas parallèles.

Cela signifie, en particulier, que dans le cas du système cubique à faces centrées, 2 seulement des 3 glissements relatifs à un plan de type $\{111\}$ sont indépendants, le troisième pouvant s'exprimer par une combinaison linéaire des 2 autres.

Dans ce système, parmi les 12 glissements suivant les 4 plans $\{111\}$, 8 seulement sont donc indépendants : ils peuvent être déterminés sans ambiguïté pour toute déformation imposée d'un cristal puisque cette dernière fait précisément intervenir, dans le cas général, 8 glissements indépendants.

Il suffit pour cela de résoudre l'équation

$$\overline{\overline{\mathrm{D}}} = \sum_{i=1,\,8} \alpha_i \overline{\overline{\mathrm{G}}}_i \tag{6}$$

dans laquelle :

— $\overline{\overline{\mathrm{D}}}$ est la matrice de la déformation imposée;

— les $\overline{\overline{\mathrm{G}}}_i$ sont les 8 matrices des 8 déformations indépendantes par glissement;

— les α_i sont 8 inconnues.

Le calcul de Taylor (²) conduisait à un nombre de cas égal au nombre de combinaisons de 12 glissements pris 5 à 5 c'est-à-dire à

$$C_{12}^{5} = \frac{12\,!}{5\,!\,7\,!} = 792 \text{ cas.}$$

Cependant, cela ne signifie pas que toute ambiguïté soit éliminée. Supposons en effet que dans le plan (111), on ait choisi comme glissements indépendants ceux qui sont définis par les vecteurs $[10\bar{1}]$ et $[01\bar{1}]$. Dans toute déformation imposée, les glissements relatifs à ces deux systèmes sont mathématiquement bien définis : le glissement relatif au plan (111) est donc exactement connu.

Physiquement, cependant, ce glissement peut faire intervenir non seulement les glissements définis par $[10\bar{1}]$ et $[01\bar{1}]$ mais également le troisième glissement du plan (111), celui qui est parallèle à $[1\bar{1}0]$. Ainsi, la répartition du glissement suivant le plan (111) entre les trois systèmes définis par les vecteurs $[10\bar{1}]$, $[01\bar{1}]$ et $[1\bar{1}0]$ ne peut être déterminée mathématiquement sans prendre en compte des critères d'ordre physique.

Considérons maintenant le système cubique centré : on aboutit à des résultats similaires. En effet, il est d'abord aisé de montrer que si l'on a 3 glissements $(\mathbf{G}, \mathbf{P}, a)$, $\mathrm{G}_1\,(\mathbf{G}, \mathbf{P}_1, a_1)$ et $\mathrm{G}_2\,(\mathbf{G}, \mathbf{P}_2, a_2)$ de même vecteur $\mathbf{G}$ et tels que $\mathbf{P}_1$ et $\mathbf{P}_2$ sont distincts, on peut toujours trouver deux nombres α_1 et α_2 tels que

$$\mathrm{G}(\mathbf{G}, \mathbf{P}, a) = \alpha_1\,\mathrm{G}_1(\mathbf{G}, \mathbf{P}_1, a_1) + \alpha_2\,\mathrm{G}_2(\mathbf{G}, \mathbf{P}_2, a_2). \tag{7}$$

On en déduit, comme précédemment, que dans un cristal de structure cubique centrée :

1° Les 4 directions de glissement de type $\langle 111 \rangle$ permettent de définir seulement 8 systèmes de glissement mathématiquement indépendants.

2° Les 8 déformations par glissement relatives à ces 8 systèmes sont définies sans ambiguïté dans toute déformation plastique imposée.

3° Les glissements relatifs aux 4 directions ⟨ 111 ⟩ sont ainsi bien définis mais le choix des plans de glissement (au nombre de 4 ou 8) passant par les directions ⟨ 111 ⟩ fait nécessairement intervenir des critères physiques.

On constate en définitive que dans la déformation plastique homogène d'un monocristal la détermination purement géométrique des glissements ne conduit pas aux calculs fastidieux prévus par Taylor. Il apparaît par contre nécessaire de prendre en considération des critères d'ordre physique sur lesquels nous nous proposons de revenir ultérieurement.

(*) Séance du 22 avril 1974.

(1) C. Goux, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1327.
(2) G. Taylor, *J. Inst. Met.*, 62, 1938, p. 307.

Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 *bis, cours Fauriel,*
42023 *Saint-Étienne-Cedex.*

STRUCTURE MOLÉCULAIRE. — *Configurations stéréoisomères des diméthoxystilbènes* F = 102 *et* 127° *et des bis* (N-*méthyl* N-*phényl amino*) *stilbènes* F = 123 et 175°. Note (*) de MM. **Henri Lumbroso, Henning Lund** et **Jacques Simonet**, présentée par M. Paul Laffitte.

Un examen des moments électriques, des spectres de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13, et des spectres ultraviolets en feuille étirée indique la configuration *trans* pour le diméthoxystilbène F = 102°, et la configuration *cis* pour son isomère F = 127°. Les moments électriques observés pour les bis (N-méthyl N-phényl amino) stilbènes F = 123 et 175° indiquent la structure *cis* pour le premier, et la structure *trans* pour le second.

Lors de la réduction électrochimique du benzile **1** et de son dianile **3** effectuée dans le N-diméthylformamide (milieu faiblement protonant) en présence d'un agent électrophile, il se forme un mélange des deux diméthoxystilbènes ou des deux bis (N-méthyl-N-phényl amino) stilbènes isomères (*cis* et *trans*) qu'il a été possible de séparer en produits bien définis [1] :

$$\underset{\mathbf{1}}{\mathrm{PhCO-COPh}} \xrightarrow[2\,\mathrm{MeCl}]{2\,e^-} \underset{\mathbf{2}\,a \text{ et } \mathbf{2}\,b}{\mathrm{PhC(OMe)=C(OMe)Ph}}$$

$$\underset{\mathbf{3}}{\mathrm{PhC(=NMe)-C(=NMe)Ph}} \xrightarrow[2\,\mathrm{MeCl}]{2\,e^-} \underset{\mathbf{3}\,a \text{ et } \mathbf{3}\,b}{\mathrm{PhC(NMePh)=C(NMePh)Ph}}$$

Les isomères **2** *a* et **2** *b*, **3** *a* et **3** *b*, sont caractérisés par leurs points de fusion, spectres de résonance magnétique nucléaire de ^1H (dans $CDCl_3$) et moments électriques mesurés en solution benzénique :

F (2 *a*) = 102-103°, F (2 *b*) = 127-127,5°; F (3 *a*) = 123-124°, F (3 *b*) = 175-176°;
2 *a* : un massif 10 H à $7{,}1\text{-}7{,}8.10^{-6}$ et un singulet 6 H à $3{,}39.10^{-6}$,
2 *b* : un singulet 10 H à $7{,}17.10^{-6}$ et un singulet 6 H à $3{,}60.10^{-6}$,
3 *a* : un massif 20 H à $6{,}6\text{-}7{,}5.10^{-6}$ et un singulet 6 H à $3{,}02.10^{-6}$,
3 *b* : un massif 20 H à $6{,}6\text{-}7{,}4.10^{-6}$ et un singulet 6 H à $2{,}67.10^{-6}$;
μ (2 *a*) = 1,34 D, à 25°, μ (2 *b*) = 1,71 D, à 25°,
μ (3 *a*) = 1,93 D, à 31°, μ (3 *b*) = 0,91 D, à 31°.

Pour déterminer la configuration (*cis* ou *trans*) des isomères **2** *a* et **2** *b*, **3** *a* et **3** *b*, il faut calculer *a priori* leurs moments, ce qui présente dans les cas présents quelque difficulté due à ce que l'on ignore leur conformation préférentielle.

Dans l'interprétation des moments électriques nous avons utilisé un théorème, démontré par H. B. Thompson [2], selon lequel tout mélange de conformères appartenant à une classe de symétrie donnée possède le même moment quadratique moyen .

1. L'isomère **2** *a* possède la configuration *trans* et l'isomère **2** *b* la configuration *cis*, pour les raisons subséquentes :

a. Entre les réfractions moléculaires (déterminées en solution) des isomères **2** *a* et **2** *b* on observe un écart de 4 cm³, voisin de celui que l'on note entre les réfractions (65,60 et 61,77 cm³) des stilbène *trans* et stilbène *cis* [3].

b. Parmi les quatre conformations possibles pour le diméthoxystilbène *trans*, *c' c"*, *c' t"*, *t' c"*, *t' t"*, on doit retenir la conformation *c' c"*, nettement moins encombrée (*fig*. 1).

Le moment de la forme *c' c"* serait dû à de petites oscillations de torsion thermiques des liaisons O—Me autour des axes C—O, et doit, de ce fait, être voisin de celui (1,23 D) observé pour la molécule de ditertiobutyl-2.5 diméthoxy-1.4 benzène : ce qui est le cas pour l'isomère **2** *a*, qui possède un moment de 1,34 D. [Le moment d'un mélange de conformères *c' c"*, *c' t"*, *t' c"* et *t' t"* pondérés par la grandeur des interactions entre atomes non liés, serait égal à celui, 1,7-1,8 D ([5]), du diméthoxy-1,4 benzène.]

c. Parmi les conformations possibles pour le diméthoxystilbène *cis*, la conformation la plus stable serait la conformation *ct* (*c' t"* identique à *t' c"*), *t' t"* étant à exclure en raison de la forte répulsion entre les paires libres localisées (hybridées sp^2) des deux atomes d'oxygène (*fig*. 1). Adoptant COMe = 120°, OCC = 125° [empruntés à la molécule de méthoxyvinyle *s-cis* ([6])], on calcule pour le moment primaire de la molécule de diméthoxystilbène *cis* : M_0 (*ct*) = 1,84 D, déduit du moment (1,25 D) de l'oxyde de méthyle

Fig. 1

corrigé de l'effet d'angle (MeOMe = 112°). A $\mathbf{M_0}$ on doit ajouter un vecteur **m** (moment mésomère du groupe O—C=C—O) dirigé suivant la bissectrice de l'angle entre les liaisons O—C : il est aisé de voir que la résultante $\mathbf{M_0} + \mathbf{m}$ est *plus* grande (ou égale) à 1,61 D, en accord seulement avec le moment (1,71 D) mesuré pour l'isomère **2** *b*. On en déduit : m = 1,4 D (ou 0,35 D), compatible avec le moment mésomère (égal à 0,9 ou 0,3 D) du méthoxyvinyle *s-cis* ([7]).

Cette attribution des isomères **2** *a* et **2** *b* se trouve confirmée par l'examen des spectres de résonance magnétique nucléaire de ^1H et ^{13}C, et des spectres ultraviolets en feuille étirée ([8]).

On sait que le signal des protons aromatiques d'un phényle adjacent à une double liaison dépend de l'angle de rotation du phényle. Selon que l'angle est petit ou grand, on observe un multiplet ou un singulet comme le montrent, par exemple, les spectres des stilbène et diacétoxystilbène *trans*, des stilbène *cis* [défini par un angle de rotation des phényles d'environ 40° ([9])] et diacétoxystilbène *cis* : seul l'isomère **2** *b* présente un singulet.

Les signaux des carbones éthyléniques sont influencés par la configuration (*cis* ou *trans*) de la molécule ([10]), encore que ceci ne soit pas tout à fait général. L'écart observé (44,0 Hz) entre les positions des signaux en passant de **2** *a* à **2** *b* est compatible avec celui, égal à à 27,6 Hz, noté en allant du diacétoxystilbène *trans* à son isomère *cis*.

Si l'on trace pour chacun des isomères, les spectres d'absorption ultraviolets, obtenus avec un vecteur lumineux parallèle et un vecteur lumineux perpendiculaire à la direction d'étirement, on note des différences beaucoup plus importantes pour les isomères *trans*

(stilbène, azobenzène, et isomère **2** *a*) que pour leurs correspondants *cis* (stilbène, azobenzène et isomère **2** *b*).

2. L'isomère **3** *a* est l'isomère *cis* et l'isomère **3** *b* l'isomère *trans* :

a. L'isomère *trans* peut exister sous un grand nombre de conformations, définies par la situation mutuelle des méthyles et la disposition relative des pyramides des azotes. La conformation la meilleure serait sans doute la conformation *t' t"*, partagée également en sous-conformations ayant leurs segments Me...C (Ph) situés du même côté, ou de part et d'autre, du plan nodal de la double liaison (et parallèles à ce plan) (*fig.* 2).

Le moment prédit serait alors voisin de celui observé [1,08 D ([11])] pour la N, N-tétraméthyl *p*-phénylènediamine : l'isomère **3** *b* a un moment de 0,91 D, et l'isomère **3** *a* un moment (1,93 D) beaucoup trop grand.

b. Pour l'isomère *cis* nous avons retenu la conformation *ct* (*fig.* 2), partagée également en sous-conformations définies par la disposition des pyramides des azotes. Un calcul

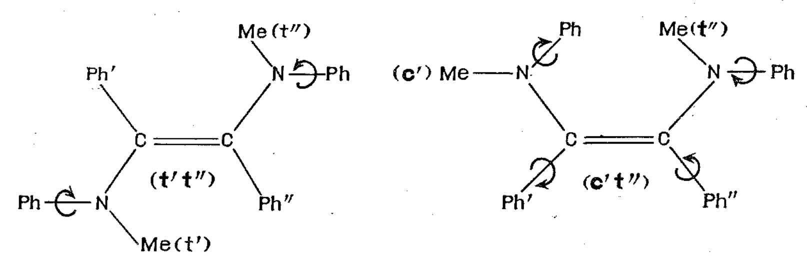


Fig. 2

approché utilisant le moment 1,10 D ([7]) du N-pipéridino-1 cyclohexène-1 [qui donne le terme *m* (N−C=C)], le moment (0,86 D) de la triméthylamine et le moment induit π de l'azote dans les phényles [0,38 D ([12])] conduit à un moment de l'ordre de 1,7 D, compatible (seulement) avec celui observé pour l'isomère **3** *a*.

Pour les conformations acceptées (et qui seraient les plus probables) des isomères **3** *a*, et **3** *b*, l'isomère *trans* doit être le plus stable, pouvant seul bénéficier de la totalité de l'énergie de conjugaison du système Ph'−C=C−Ph" : l'isomère **3** *a* traité par une goutte d'acide chlorhydrique se convertit totalement en isomère **3** *b*.

Dans le cas des bis (N-méthyl N-phényl amino) stilbènes isomères les massifs 20 H sont trop complexes, l'écart entre les positions des signaux des carbones éthyléniques excessivement grand (82,2 Hz), et les spectres ultraviolets en feuille étirée trop semblables pour que l'on puisse, sur ces bases, résoudre ce problème d'isomérie.

(*) Séance du 17 avril 1974.

(1) H. Lund et J. Simonet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1843.
(2) H. B. Thompson, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 280.
(3) K. von Auwers, *Chem. Ber.*, 68, 1935, p. 1346.
(4) H. Lumbroso, *J. Chim. phys.*, 51, 1954, p. 206.
(5) A. L. McClellan, *Tables of experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963; A. D. Garnovskii, O. A. Osipov et V. I. Minkin, *Spravochnik po Dipol'nym Momentam*, Izd. Vysshaya Shkola, Moscou, 1971.

([6]) P. Cahill, L. P. Gold et N. L. Owen, *J. Chem. Phys.*, 48, 1968, p. 1620.
([7]) C. Pigenet et H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1972, p. 3743.
([8]) E. W. Thulstrup et J. H. Eggers, *Chem. Phys. Letters*, 1, 1968, p. 690; E. W. Thulstrup, J. Michl et J. H. Eggers, *J. Phys. Chem.*, 74, 1970, p. 3868.
([9]) *Voir* A. Bromberg et K. A. Muszkat, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 1265.
([10]) S. E. Maciel, P. D. Ellis, J. J. Natterstad et S. B. Stavitsky, *J. Magnetic Resonance*, 1, 1969, p. 589.
([11]) W. D. Weringa, *Thèse*, Groningue, Pays-Bas, 1967; W. D. Weringa et M. J. Janssen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 87, 1968, p. 1372.
([12]) K. B. Everard et L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2811.

H. Lumbroso :
Laboratoire de Chimie générale,
Université de Paris-VI,
Tour 55, 4, *place Jussieu,*
75230 *Paris-Cedex* 05;

H. Lund :
Chemical Institute, Aarhus University,
Danemark;

J. Simonet :
Laboratoire d'Électrochimie organique,
Université de Clermont,
24, *avenue des Landais,*
63170 *Aubière.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du trifluorure de phosphore sur les oxydes divalents de zinc, de cadmium et de mercure.* Note (*) de M. **Marcel Chaigneau** et Mme **Monique Santarromana**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'action de PF_3 conduit à des résultats différents selon la nature de l'oxyde. Avec ZnO, des réactions secondaires font apparaître le fluorure et le métaphosphate, tandis que CdO engendre le pyrophosphate. Au contraire, HgO est réduit en presque totalité à l'état métallique et donne naissance au fluorophosphate mercureux Hg_2PO_3F.

L'étude des réactions du trifluorure de phosphore sur les oxydes des groupes V-B, VI-A, VI-B et VIII ([1]) a été poursuivie sur les oxydes du groupe II-B : ZnO, CdO et HgO. Les résultats obtenus avec ces derniers font l'objet de cette Note.

OXYDE DE ZINC. — L'oxyde ZnO a été soumis à l'action du trifluorure de phosphore à 500°C, selon la méthode dynamique décrite dans les publications antérieures. La durée du chauffage a été de 14 à 20 h selon les essais, en suivant l'évolution de la réaction par gravimétrie et analyse élémentaire du contenu de la nacelle. D'autre part, l'analyse de la phase gazeuse a été faite par spectrométrie de masse, ce qui a permis de déceler la présence de l'oxyfluorure de phosphore et, de fait, d'apporter une contribution à l'interprétation des résultats.

Dans ces conditions, on observe la formation d'un dépôt d'une petite quantité de zinc élémentaire et de phosphure de zinc sur les parois du tube. Mais le principal produit de la réaction, dans la nacelle, se présente sous forme d'une poudre blanche dont la composition centésimale moyenne est la suivante : Zn : 55,5; P : 22,5; F : 6,5 et O (par différence) 5,5. L'examen du diagramme de rayons X de ce produit montre qu'il est constitué de plusieurs phases solides : ZnF_2, Zn_3P_2, tétramétaphosphate $Zn(PO_3)_2$, qui sont accompagnées d'oxyde non transformé en quantités variables selon la durée de l'expérience (tableau).

La séparation de ces divers constituants a été tentée, sans résultats, par des méthodes physiques ou chimiques. On pouvait s'attendre, par exemple, à éliminer le fluorure de zinc par lixiviation aqueuse mais, ainsi que nous l'avons vérifié, ce composé devient insoluble dans l'eau après avoir été chauffé à 500°C. Cependant, si on admet que le fluor n'est combiné qu'à l'état de fluorure, la moyenne des résultats donnés par l'analyse élémentaire permet de calculer les proportions relatives de chacun des composés formés (en pour-cent) : $ZnF_2 = 45$; $Zn_3P_2 = 25$ et $Zn(PO_3)_2 = 12$.

L'ensemble des phénomènes observés peut alors être représenté par une réaction primaire (I) suivie de plusieurs réactions secondaires (II, III et IV) :

$$\text{(I)} \quad PF_3 + ZnO \rightleftarrows POF_3 + Zn,$$

$$\text{(II)} \quad 2PF_3 + 6Zn \rightarrow 3ZnF_2 + Zn_3P_2,$$

$$\text{(III)} \quad 5POF_3 + 3Zn \rightarrow 3PF_3 + 3ZnF_2 + P_2O_5,$$

$$\text{(IV)} \quad 4P_2O_5 + 3ZnF_2 \rightarrow 3Zn(PO_3)_2 + 2POF_3.$$

Les schémas réactionnels (III) et (IV) doivent être considérés par analogie avec ceux qui ont été antérieurement décrits au sujet de l'action de l'oxychlorure de phosphore sur

TABLEAU

Intensité relative	d (nm) observée	d (nm) ZnF_2 (2)	d (nm) $Zn(PO_3)_2$ (3)	d (nm) Zn_3P_2 (4)
f.............	42,9	–	43,0	–
f.............	38,7	–	–	–
m.............	35,5	–	34,5	–
F.............	33,2	33,3	–	32,9
m.............	31,2	–	–	–
m.............	29,9	–	29,8	–
m.............	28,5	–	28,8	28,5
m.............	27,6	–	–	–
F.............	26,1	26,1	–	–
m.............	24,8	23,6	24,0	–
f.............	22,8	22,8	–	–
f.............	20,7	21,0	20,6	–
f.............	19,9	–	20,0	20,1
f.............	19,4	–	19,4	–
F.............	17,5	17,5	–	17,2
m.............	16,6	16,6	–	16,4
mf.............	15,9	–	16,1	–
mf.............	15,7	15,7	–	–
f.............	14,9	14,9	14,8	–
mf.............	14,2	14,2	14,3	14,2

les métaux (5) et d'un mode de formation des tétramétaphosphates alcalins (6). De plus, il est remarquable que le bilan de ces réactions conduise à des proportions relatives entre chacun des corps obtenus qui soient sensiblement celles que les expériences ont montré. Le meilleur exemple est celui du rapport $Zn_3P_2/Zn(PO_3)_2$ qui a une valeur calculée de 2,13 et une valeur expérimentale de 2,08.

Oxyde de cadmium. — Avec l'oxyde CdO la réaction est très lente et ne peut guère être étudiée que par la méthode dynamique. Elle s'amorce alors vers 300°C mais ne présente encore qu'une faible vitesse à 500°C. Dans ces conditions, la durée de chauffage doit être de l'ordre de 50 h pour que la réaction soit totale.

On observe que, par réduction, la plus grande partie du cadmium est libérée à l'état métallique. De plus, il se forme du phosphure Cd_3P_2 en petite quantité ainsi que du phosphore libre qui se dépose à la sortie du four. La nacelle ne contient plus qu'un produit solide blanc ou grisâtre peu abondant, dont la composition centésimale est la suivante : Cd : 66,9 à 74,1; P : 17,0 à 18,3. Le diagramme de rayons X de ce produit montre qu'il est principalement constitué de pyrophosphate de cadmium dont les raies correspondent fidèlement à celles indiquées dans la littérature, pour $Cd_2P_2O_7$ (7). Cependant, ce composé est accompagné de phosphure en quantité variable selon les essais.

De même qu'à partir de l'oxyde de zinc, la réaction primaire, qui est prépondérante, conduit au métal libre. Mais, différemment, le fluorure de cadmium n'ayant jamais pu être identifié, la formation des autres corps peut être représentée par les schémas (V) et (VI) si l'on tient compte de la présence constante de l'oxyfluorure de phosphore dans la phase gazeuse issue de la réaction

(V) $$5\,POF_3 + 3\,Cd + {}_2CdO \rightarrow Cd_2P_2O_7 + Cd_3P_2 + PF_3,$$

(VI) $$5\,POF_3 + 2\,CdO \rightarrow Cd_2P_2O_7 + P_2 + PF_3.$$

Oxyde de mercure. — La réaction entre le trifluorure de phosphore et cet oxyde débute dès la température ambiante et se manifeste par un noircissement rapide de l'oxyde.

A la température de 350°C, quelle que soit la méthode expérimentale utilisée, le mercure est entièrement libéré et se condense à la sortie du four. Les analyses ont montré que cette réaction est stœchiométrique et qu'elle entraîne la formation d'oxyfluorure de phosphore en phase gazeuse. Elle peut donc être représentée selon l'équation (VII) :

$$\text{(VII)} \qquad PF_3 + HgO \rightarrow POF_3 + Hg^0.$$

En opérant à des températures inférieures — 200, 250 et 300°C — l'étude dynamique nous a permis d'isoler non seulement le mercure métallique, comme à 350°C, mais aussi une phase solide blanchâtre qui demeure dans la nacelle. Ce produit contient à la fois mercure, phosphore, fluor et oxygène et son analyse élémentaire ne conduit pas à des résultats rigoureusement constants car une faible quantité de mercure libre s'y trouve parfois associé en raison des températures relativement basses auxquelles les essais ont été conduits (Hg : 75 à 81, P : 4 à 7, F : 3,5 à 5 %). Les meilleurs résultats correspondent à la composition du fluorophosphate mercureux Hg_2PO_3F décrit par Lange ([8]).

Le diagramme de rayons X de ce composé est caractérisé par les raies suivantes (*d* observée nm) : 62,7 m; 47,3 m; 42,9 mF; 36,8 f; 31,4 F; 30,4 f; 28,9 ff; 27,8 F; 26,4 f; 24,0 F; 21,9 mF; 21,3 f; 20,0 f; 19,4 mf; 18,9 f; 17,4 f; 17,0 mF; 16,5 f; 15,8 f; 15,3f ; 14,5 mF; 14,1 m. Il présente de grandes analogies avec celui du sulfate mercureux, ce qui est normal puisque les deux anions SO_4^{2-} et PO_3F^- sont isostères ainsi que l'a remarqué Lange.

Ce fluorophosphate mercureux ne se forme toujours qu'en faible quantité variable selon la température. On pouvait donc supposer qu'il résulte d'une réaction secondaire entre l'oxyfluorure de phosphore et l'oxyde mercurique. Cette hypothèse a été confirmée en faisant réagir ces deux composés à 300°C car le produit blanc alors obtenu a la composition attendue et présente le même diagramme de rayons X que celui cité ci-dessus ([9]). Il n'est d'ailleurs pas impossible que cette réaction puisse être schématisée de la façon suivante :

$$POF_3 + 2\,HgO \rightarrow Hg_2PO_3F + F_2$$

puisque le tube en verre se trouve fortement attaqué avec production de tétrafluorosilane.

En conclusion, l'action du trifluorure de phosphore sur les oxydes métalliques du groupe II B fait apparaître selon la température, directement ou par réactions secondaires, des composés différents selon la nature de l'élément : le fluorure et le métaphosphate de zinc, le pyrophosphate de cadmium et le fluorophosphate mercureux.

(*) Séance du 13 mai 1974.

([1]) M. Chaigneau et M. Santarromana, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 825; 269, série C, 1969, p. 1643; 272, série C, 1971, p. 70 et 274, série C, 1972, p. 1830.
([2]) N. B. S. Circ. 539, 6, 1956.
([3]) *A. S. T. M. Index to the Powder Diffraction File*, 1965, n° 1-0875.
([4]) L. Passerini, *Gazz. Chim. ital.*, 58, 1928, p. 657.
([5]) B. Reinitzer et H. Goldschmidt, *Chem. Ber.*, 13, 1880, p. 845-851.
([6]) J. R. Van Wazer, *Phosphorus and its Compounds*, Interscience éd., New York, 1, 1958, p. 440.
([7]) R. C. Ropp, R. W. Mooney et C. W. W. Hofman, *Anal. Chem.*, 33, 1961, p. 1687-1689.
([8]) W. Lange, *Chem. Ber.*, 62, B, 1929, p. 786-801.
([9]) M. Santarromana, *Thèse Docteur ès Sciences Physiques*, Université Paris-Sud, 1974 (C. N. R. S., n° A.O.9299).

Service d'Analyse des Gaz du C. N. R. S.,
4, *avenue de l'Observatoire*,
75270 *Paris-Cedex* 06.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses à partir de la cyano-2 cyclopentanone. Préparation du dicyano-1.2 cyclopentène.* Note (*) de MM. **Michel Cariou** et **Maurice Lamant**, présentée par M. Henri Normant.

Les halogéno-2 et arylsulfonyloxy-2 cyano-1 cyclopentènes ont été préparés, mais utilisés sans succès en vue de la synthèse du dicyano-1.2 cyclopentène. Ce dinitrile a été synthétisé par action de la triéthylamine sur les acétates *cis* et *trans* de la cyanhydrine de la cyano-2 cyclopentanone.

Le dicyano-1.2 cyclopentène est un bon philodiène; il a été condensé avec le bicyclopentène-1 yle et le cyclopentadiène.

Dans le cadre de recherches orientées vers la production de dérivés cyclopenténiques, matières premières d'accès à la synthèse de nombreuses substances naturelles [1], nous avons cherché à préparer le dicyano-1.2 cyclopentène **3** encore inconnu, bien que le diacide et l'anhydride correspondants aient été décrits [2].

Plusieurs voies ont successivement été essayées.

1. Préparation des halogéno-2 cyano-1 cyclopentènes et arylsulfonyloxy-2 cyano-1 cyclopentènes. Essais de substitution par les cyanures. — Les halogéno-2 cyano-1 cyclopentènes **2** se préparent par action des pentahalogénures de phosphore sur une quantité équimoléculaire de cyano-2 cyclopentanone **1**, en solution benzénique, d'abord à température ambiante, puis à reflux. Les rendements sont de 52 % pour **2** *a* et 33 % pour **2** *b*.

CN; + PX_5; Benzène; CN; X; KCN; ou $Cu_2(CN)_2$; CN; CN
1; **2** { a, X=Cl; b, X=Br; **3**

Chloro-2 cyano-1 cyclopentène **2** *a* (C_6H_6ClN), $É_{18}$ 99-100°C, n_D^{19} 1,5000.

Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : ν_{CN} 2 230 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1 622 cm^{-1}.

Spectre ultraviolet (EtOH) : λ max = 229 nm (ε = 9 500).

Spectre RMN (CCl_4) : $\delta.10^6$ = de 1,83 à 2,43 (m, 2 H); de 2,43 à 2,97 (m, 4 H).

Bromo-2 cyano-1 cyclopentène (brut) **2** *b*; n_D^{22} 1,5500.

Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : ν_{CN} 2 230 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1 622 cm^{-1}.

Ce composé ne peut être distillé sans décomposition.

Les arylsulfonyloxy-2 cyano-1 cyclopentènes **4** se préparent par action des chlorures d'arylsulfonyle sur une quantité équimoléculaire de cyano-2 cyclopentanone **1**, en présence d'une quantité bimoléculaire de pyridine anhydre, en solution éthérée, à température ambiante. Les rendements sont de 80-85 %.

CN; O; + Cl-SO_2-Ar; Pyridine; Ether; CN; O-SO_2-Ar; KCN; CN; CN
1; 4; 3

4 : *a*, Ar = φ; *b*, Ar = p.H_3C—φ

Benzènesulfonyloxy-2 *cyano*-1 *cyclopentène* **4** *a* ($C_{12}H_{11}NO_3S$), F 52°C (éther).

Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CN} 2 225 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1 648 cm^{-1}, ν_{φ} 1 582 cm^{-1}.

Spectre ultraviolet (EtOH) : λ max = 222 nm (ε = 13 800).

Spectre RMN ($D_3C-CO-CD_3$) : $\delta.10^6$ = de 1,80 à 2,40 (m, 2 H); de 2,40 à 2,90 (m, 4 H); de 7,67 à 8,17 (m, 5 H).

Paratoluènesulfonyloxy-2 *cyano*-1 *cyclopentène* **4** *b* ($C_{13}H_{13}NO_3S$); F 82°C (acétone-eau).

Spectre infrarouge (KBr) : ν_{CN} 2 225 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1 648 cm^{-1}, ν_{φ} 1 593 cm^{-1}.

Spectre ultraviolet (EtOH) : λ max = 228 nm (ε = 16 800).

Spectre RMN ($D_3C-CO-CD_3$) : $\delta.10^6$ = de 1,83 à 2,30 (m, 2 H); de 2,30 à 2,87 (m, 4 H); 2,50 (s, 3 H); 7,53 (d, J = 8 Hz, 2 H) et 7,93 (d, J = 8 Hz, 2 H).

Malgré de nombreux essais de substitution du dérivé chloré **2** *a* par le cyanure de potassium et par le cyanure cuivreux, dans différents solvants, nous n'avons pu obtenir le dicyano-1.2 cyclopentène **3**. Cet échec est à rapprocher de la difficulté de substitution du chlore, déjà signalée, dans le cas du chloro-2 acétyl-1 cyclopentène ([3]). Le dérivé bromé **2** *b* se dégrade dans les conditions des essais de substitution par les cyanures.

Les composés **4** réagissent avec le cyanure de potassium; mais il ne nous a pas été possible d'isoler le dinitrile **3**, à cause de réactions secondaires dues à la basicité du milieu réactionnel.

Devant ces échecs, nous avons cherché une nouvelle voie.

2. Préparation de la cyanhydrine de la cyano-2 cyclopentanone et de l'acétate correspondant. Obtention du dicyano-1.2 cyclopentène. — La cyanhydrine **5** se prépare par action de HCl concentré sur une solution aqueuse de cyano-2 cyclopentanone **1** et de cyanure de potassium en excès, en maintenant la température vers 10-15°C :

CN; KCN / HCL concentré; CN, CN, OH; Δ; CN; + HCN
1 **5** **1**

La cyanhydrine brute **5** est obtenue avec un rendement de 90 %. Mais, assez stable à température ambiante, elle se dissocie totalement à la distillation, en cyano-2 cyclopentanone de départ **1** et cyanure d'hydrogène :

Hydroxy-1 *dicyano*-1.2 *cyclopentane* **5** (brut), n_D^{23} 1,4615.

Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : ν_{CN} 2 253 cm^{-1}, ν_{OH} 3 400 cm^{-1} (très large).

Spectre RMN ($CDCl_3$) : $\delta.10^6$ = 2,23 (m, 6 H); 3,20 (m, 1 H); 4,10 (s, OH).

L'acétate de la cyanhydrine **6** se prépare par action d'une solution aqueuse de cyanure de potassium sur une solution benzénique d'un mélange de cyano-2 cyclopentanone **1** et d'anhydride acétique, à température inférieure à 0°C. Le mélange des acétates *cis* **6** *a* et *trans* **6** *b* est obtenu avec un rendement de 55 %.

CN; O; + $(CH_3CO)_2O$; KCN aqueux / benzène; CN, H, CN, $OCOCH_3$; +; CN, H, $OCOCH_3$, CN
1 **6a** **6b**

Les deux isomères sont séparables. En reprenant le mélange par de l'éthanol, l'un des isomères qui est solide, est presque totalement insolubilisé. L'autre isomère, liquide, se décompose légèrement à la distillation, en libérant de l'acide acétique. La proportion est d'environ 25 % d'isomère solide, pour 75 % d'isomère liquide. L'examen des spectres de RMN permet d'attribuer à l'isomère solide la structure *cis* **6** *a* et à l'isomère liquide la structure *trans* **6** *b*, grâce à la différence de résonance du proton tertiaire, due à l'effet d'anisotropie du carbonyle dans le composé *cis*.

Acétoxy-1 *dicyano*-1.2 *cyclopentane* cis **6** *a* ($C_9H_{10}N_2O_2$), F 110°C (éther isopropylique).

Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : ν_{CN} 2 255 cm^{-1}; ν_{CO} 1 760 cm^{-1}.

Spectre RMN ($CDCl_3$) : $\delta.10^6$ = de 1,70 à 2,60 (m, 6 H); 2,23 (s, 3 H); 3,60 (t, J = 7,5 Hz, 1 H).

Acétoxy-1 *dicyano*-1.2 *cyclopentane* trans **6** *b*; É$_{19}$ ~ 190°C; n_D^{17} 1,4660.

Spectre infrarouge (film) : ν_{CN} 2 250 cm^{-1}; ν_{CO} 1 755 cm^{-1}.

Spectre RMN ($CDCl_3$) : $\delta.10^6$ = de 1,90 à 2,95 (m, 6 H); 2,20 (s, 3 H); 3,37 (t, J = 7,5 Hz, 1 H).

L'instabilité de la cyanhydrine **5** est la cause des échecs observés lors de divers essais de déshydratation effectués par action de P_2O_5 et $SOCl_2$.

Les acétates **6** *a* et **6** *b* traités par la triéthylamine, en solution benzénique, au reflux, en présence d'hydroquinone, conduisent au dicyano-1.2 cyclopentène **3**, avec des rendements respectifs de 60 et de 85 %.

CN
H
CN
OCOCH3
NEt3
Benzène, 36h
CN
CN
NEt3
Benzène, 2h
CN
H
OOOCH3
CN
6a
3
6b

Dicyano-1.2 *cyclopentène* **3** ($C_7H_6N_2$), É$_{19}$ 141-142°C; n_D^{20} 1,4970.

Spectre infrarouge (film) : ν_{CN} 2 230 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1 615 cm^{-1}.

Spectre ultraviolet (EtOH) : λ max = 239 nm (ε = 10 100).

Spectre RMN ($CDCl_3$) : $\delta.10^6$ = de 1,90 à 2,47 (m, 2 H); de 2,65 à 3,00 (m, 4 H).

3. SYNTHÈSES DIÉNIQUES A PARTIR DU DICYANO-1.2 CYCLOPENTÈNE. — Pour illustrer le caractère diénophile de ce dinitrile éthylénique **3**, nous l'avons condensé avec le bicyclopentène-1 yle [4] **7**, au reflux du xylène, et avec le cyclopentadiène **8**, au reflux du chlorure de méthylène. Nous obtenons les composés d'addition **9** et **10**.

+
NC
NC
Xylène
8
9
7
1
NC
2
6
CN
3
5
4
7
3
9

Dicyano-3 *a*, 9 *b* *tétrahydro* [3 *a*, 3 *b*, 9 *a*, 9 *b*] *trindane* **9** ($C_{17}H_{20}N_2$), F 83°C (éther isopropylique).

Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : ν_{CN} 2 242 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1 620 cm^{-1} (très faible).

Spectre ultraviolet (EtOH) : λ max = 220 nm (ε = 720), λ max = 249 nm (ε = 255).

Spectre RMN ($CDCl_3$) $\delta . 10^6$ = de 1,55 à 2,60 (m).

NC NC
8 + 3 —CH_2Cl_2→ 10
10 1 2 3 9 NC 4 7 6 8 NC 5

Dicyano-2.6 *tricyclo* [5.2.1.$0^{2,6}$] *décène*-8 **10** ($C_{12}H_{12}N_2$), F 222-6°C (éther isopropylique).

Spectre infrarouge ($CHCl_3$) : ν_{CN} 2 242 cm^{-1}, $\nu_{C=C}$ 1 620 cm^{-1} (très faible).

Spectre ultraviolet (EtOH) : λ max = 213 nm (ε = 435), λ max = 241 nm (ε = 90).

Spectre RMN ($CDCl_3$) : $\delta . 10^6$ = de 1,40 à 2,47 (m, 6 H); 3,33 (q, J = 2 Hz, 2 H); 6,33 (t, J = 2 Hz, 2 H).

En ultraviolet, les longueurs d'onde des maximums d'absorption observés pour les composés d'addition **9** et **10**, ne s'expliquent que par une interaction transannulaire ([5]) entre les CN et la double liaison; ceci nous permet donc d'affirmer que les CN sont en positions *ENDO*.

Tous les composés dont la formule brute est indiquée ont donné des analyses centésimales (« Rhône-Poulenc »), en accord avec les pourcentages calculés.

Les points de fusion ont été déterminés sur banc de Köfler.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés par Mlle M. H. Hidrio sur spectrographe « Perkin-Elmer 257 ».

Les spectres ultraviolets ont été enregistrés sur spectrographe « Beckman Acta C III ».

Les spectres RMN ont été enregistrés par M. J. Delaunay, sur « Varian T 60 » (référence interne : T. M. S.) de l'École Supérieure d'Agriculture d'Angers.

(*) Séance du 29 avril 1974.

([1]) R. A. Ellison, *Synthesis*, 1973, p. 397.

([2]) Birendra Lal Nandi, *J. Indian. Chem. Soc.*, 11, 1934, p. 213-216; Suresh Chandra Sen Gupta, *J. Indian. Chem. Soc.*, 17, 1940, p. 183-188.

([3]) A. E. Pohland et W. R. Benson, *Chem. Rev.*, 66, 1966, p. 193.

([4]) M. Lamant et G. Le Guillanton, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 362-364.

([5]) H. H. Jaffe et M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, John Wiley and Sons, 1962, p. 440-441.

Équipe de Recherche C. N. R. S., *n°* 14,
Laboratoires de Synthèse
et Électrochimie organiques,
Université Catholique de l'Ouest,
B. P. n° 858,
49005 *Angers-Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydratation d'isopropényl et de butényl amino-alcools. Transformations de benzo-b-azépines en indolines.* Note (*) de MM. **Jean Bonnic, Jean Huet, Hervé Bouget** et **Armand Lattes**, présentée par M. Henri Normant.

Les amino-alcools du type

$$\Phi\, N(R)-CH(R')-C(OH)R''-C(CH_3)=CH-R'''$$

se déshydratent sous l'action des hydracides en dihydro-2.5 benzo-*b*-(1 H) azépines susceptibles ou non de transformation en indolines susbtituées par une chaîne éthylénique.

1. Préparation des amino-alcools. — Il s'agit ici d'amino-alcools de formule générale

$$\Phi N(R)-CH(R')-C(OH)R''-C(CH_3)=CH-R''' \quad \mathbf{1}$$

obtenus par synthèse magnésienne à l'aide du bromo-2 propène (R‴ = H) ou du mélange des isomères E et Z du bromo-2 butène-2 (R‴ = CH_3). Les modes opératoires pour les condensations avec les amino-cétones et les procédés de purification sont semblables à ceux utilisés pour leurs homologues à reste propényle ou vinyle indiqués dans des Notes précédentes [(1), (2)].

Tableau I

Constantes physiques des amino-alcools **1**

N°	R	R′	R″	R‴	É (°C/mmHg)	n_D^t	d_4^t	Rdt (%)
1 *a*..	H	H	C_2H_5	H	125/0,6	1,5470/20	1,0127/20	66
1 *b*..	CH_3	H	C_2H_5	H	110/0,7	1,5505/22	1,0125/22	70
1 *c*..	CH_3	H	CH_3	CH_3	125/0,8	1,5500/21	1,0073/21	55
1 *d*..	H	CH_3	CH_3	CH_3	135/1,25	1,5490/23	1,0020/23	54
1 *e*..	H	CH_3	CH_3	H	105/0,4	1,5511/19	1,0290/19	68
1 *f*..	CH_3	CH_3	CH_3	H	122/0,7	1,5505/21	0,9912/21	70

2. Action des hydracides. — Les transformations des amino-alcools **1** sont obtenues par ébullition prolongée au sein d'une solution aqueuse d'hydracide. Les produits principaux sont des dihydro-2.5 benzo-*b*-(1 H) azépines **2** et (ou) des indolines substituées **3**.

2 **3**

TABLEAU II

Rendements des transformations des amino-alcools **1** *en hétérocycles* (HCl 3,3 ‰, 6 h)

Amino-alcools de départ	R	R′	R″	R‴	Rdt (%) Benzo Azépine **2**	Indoline **3**
1 *a*....................	H	H	C_2H_5	H	60	0
1 *b*....................	CH_3	H	C_2H_5	H	62	0
1 *c*....................	CH_3	H	CH_3	CH_3	70	0
1 *d*....................	H	CH_3	CH_3	CH_3	30	34
1 *e*....................	H	CH_3	CH_3	H	0	60
1 *f*....................	CH_3	CH_3	CH_3	H	0	62

— Les benzo azépines **2** sont homologues de celles obtenues avec les amino-alcools à reste vinyle et propényle précédemment décrits [(1), (2)].

— Les indolines substituées **3** sont identifiées par les techniques physicochimiques habituelles. Notamment, le problème de la position de la chaîne latérale a été résolu en RMN par réduction du système éthylénique et comparaison des déplacements chimiques avec ceux classiquement observés chez les indolines (3). La spectrométrie de masse vient à l'appui de cette proposition.

TABLEAU III

Constantes physiques des benzo-b-azépines **2**

N°	É (°C/mmHg)	n_D^t	d_4^t
2 *a*.....	120/$_{0,5}$	1,5715/$_{18,5}$	1,0195/$_{18,5}$
2 *b*.....	102/$_{0,5}$ (*)	1,5625/$_{23}$	–
2 *c*.....	110/$_{1,25}$	1,5578/$_{18}$	0,9806/$_{18}$
2 *d*.....	106/$_{0,8}$	1,5580/$_{18}$	0,9909/$_{18}$

(*) F = 33°.

TABLEAU IV

Constantes physiques des indolines **3**

N°	É (°C/mmHg)	n_D^t	d_4^t
3 *d*.....	108/$_{0,8}$	1,5530/$_{17,5}$	0,9942/$_{17,5}$
3 *e*.....	98/$_{0,5}$	1,5672/$_{20}$	1,0180/$_{20}$
3 *f*.....	104/$_{0,6}$	1,5595/$_{21}$	0,9802/$_{21}$

Dans ces réactions, il nous a été possible de mettre, en outre, en évidence des produits secondaires :

— aniline ou N méthyl aniline;

— dérivés carbonylés α-éthyléniques du type

$$R'-CO-C(R'')=C(CH_3)-CH_2(R''').$$

3. ORIGINE DES INDOLINES. — Les indolines **3** proviennent de la transformation des benzo-*b*-azépines **2**. Il a été possible de le mettre en évidence en suivant l'évolution des milieux réactionnels à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse et de la RMN.

Avec certains amino-alcools (**1** *a*, **1** *b*, **1** *c*) les azépines constituent le terme unique de la réaction, même si le temps de contact avec l'hydracide est prolongé. Avec d'autres, l'azépine n'est qu'une étape qui se convertit en indoline, plus ou moins facilement, selon sa structure. Ainsi, l'azépine **2** *d*, peut être transformée en indoline **3** *d* en prolongeant l'ébullition pendant 24 h; par contre, avec les amino-alcools **1** *e* et **1** *f*, malgré de nombreuses tentatives — notamment en utilisant des conditions réactionnelles plus douces : diminution du temps de chauffage et de la concentration de l'acide — nous n'avons pu isoler d'azépine en quantité suffisante pour en déterminer les constantes physiques.

Un mécanisme convenable pourrait être : rupture de la liaison azote-carbone réarrangement de type allylique et cyclisation :

H R''' CH₃ R'' ⊕ N R' H H R

H R''' CH₃ R'' ⊕ R' N H H R

H R''' CH₃ ⊕ R'' R' N H H R

H R''' CH₃ ⊕ N C = CH—R' H R R''

Ce sont les substituants méthyle en 2 et 4 des noyaux azépines qui — en stabilisant les carbocations intermédiaires — rendent possible l'accès aux indolines **3** *d*, **3** *e* et **3** *f*.

Les benzo-*b*-azépines **2**, portant un reste méthyle en α de l'azote ($R' = CH_3$) manifestent donc une fragilité de la liaison carbone-azote qui permet leur transformation plus ou moins facile en indolines **3**.

(*) Séance du 29 avril 1974.

(1) R. Tiollais, A. Lattes, H. Bouget, J. Huet et J. Bonnic, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1350.
(2) J. Bonnic, J. Huet, A. Lattes et H. Bouget, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p. 672.
(3) K. Nagarajan, M. D. Nair et P. M. Pillai, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 1683.

Laboratoire de Chimie pharmaceutique,
U. E. R. Médico-Pharmaceutiques,
avenue du Professeur Léon-Bernard,
35043 *Rennes-Cedex;*
et
Laboratoire des Composés azotés
polyfonctionnels,
U. E. R. de Chimie organique,
118, *route de Narbonne,*
31000 *Toulouse.*

BIOCHIMIE. — *Sur la présence de phénylalanineammonialyase dans les chloroplastes des cellules foliaires.* Note (*) de M. **Bernard Monties**, présentée par M. Georges Champetier.

On a observé dans les chloroplastes de Melon une activité PAL au moins cent fois supérieure à celle qui peut exister dans ceux de Blé; au contraire, les surnageants correspondants, obtenus lors de la centrifugation des chloroplastes, ont des activités voisines. La présence de PAL dans les chloroplastes est confirmée.

De très nombreux travaux [([1]) à ([3])] ont été consacrés à la phénylalanineammonialyase, PAL (IUB n° 4-3-1-5) mais peu de recherches ont été faites sur sa localisation subcellulaire. Étant donnée, la présence systématique d'acides cinnamiques et de flavonoïdes dans les chloroplastes d'Angiospermes [([4]) à ([7])] nous avons recherché l'activité de la PAL dans ces organites.

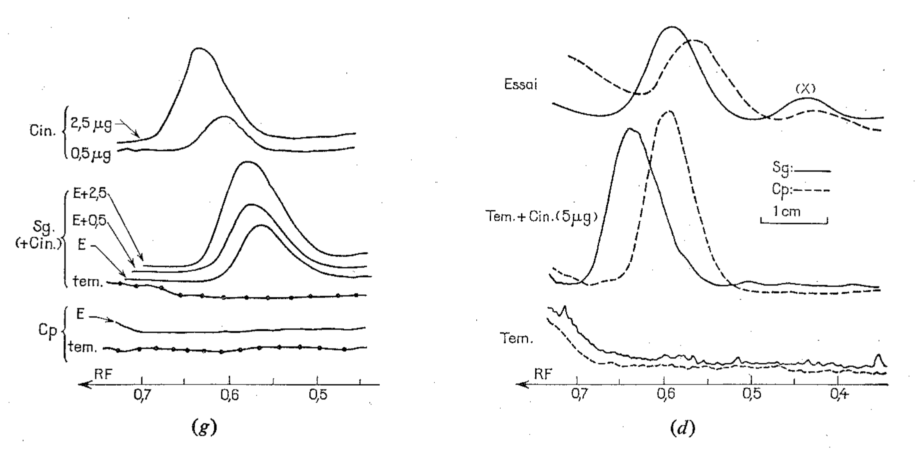
La présence de PAL n'a été confirmée que récemment dans plusieurs organites végétaux : microsomes ([8]), glyoxysomes ([9]), mitochondries ([10]) tous isolés de tissus non chlorophylliens; dans ces cas, la méthode classique ([11]) de dosage de la PAL, par spectrophotométrie à 290 nm, est utilisable. Au contraire, cette méthode est difficile à utiliser sur du matériel chlorophyllien qui présente une absorption propre à 290 nm : cependant, l'emploi de poudres acétoniques dont la PAL doit être extraite en présence de charbon actif, permet de réduire cette absorption à 290 nm ([12]). Les résultats obtenus ainsi sont peu reproductibles, difficiles à interpréter lorsque de faibles activités sont dosées (cas des chloroplastes) et enfin, variables avec les conditions d'isolement [([13]), ([14])]. Pour ces raisons nous avons abandonné cette méthode, et nous avons recherché ici la PAL par dosage réflectométrique ([16]) de l'acide cinnamique formé et isolé. Les chloroplastes ont été extraits de feuilles de Blé (*Triticum sativum*) et de Melon (*Cucumis melo*) par centrifugation puis lavage dans un tampon phosphate pH 7,8-0,15 M, saccharose-0,55 M et ascorbate de sodium 0,005 M, selon un protocole décrit par ailleurs ([5]). Les culots chloroplastiques correspondant à 20 ou 30 g de feuilles fraîches ont été repris dans 20 ml de tampon puis incubés, à 40°C, à pH 8,5, à l'obscurité et après mélange volume à volume avec une solution de L-phénylalanine à 10 mg/ml pour les essais (E) de la PAL (*fig.*) ou volume à volume avec du tampon pour les expériences témoins (tem) (*fig.*). On a recherché, de la même façon, l'activité PAL sur une partie aliquote (20 ml) de la fraction protéique du surnageant d'isolement des chloroplastes; cette fraction protéique a été purifiée, par passage sur « Sephadex » G-25-M à 4°C, d'une partie de ce surnageant. Après acidification par HCl, l'acide cinnamique formé dans ces quatre essais a été extrait par de l'éther éthylique qui a été évaporé ensuite sous azote; le résidu sec a été repris en 0,5 ml de méthanol.

L'acide *trans*-cinnamique formé a été identifié par comparaison avec de l'acide cinnamique du commerce après chromatographie sur couche mince (cellulose « MN » 300 — acide acétique 10 % — $R_f = 0,59$), après électrophorèse haute tension (cellulose « MN » 300 — 0,75 mm d'épaisseur — tampon borax : 19 g/l — 1 000 volts/20 cm — 30 mn — parcours : 3 cm); nous l'avons dosé par réflectométrie sur couche mince au moyen d'un densitomètre à spot volant (« Vitatron » TLD 100) selon une méthode décrite par ailleurs ([16]); la réponse de l'appareil à la présence d'une tache se traduit par l'apparition d'un pic (*fig.*)

dont la surface S est liée à la quantité totale (charge : Q) de la tache par la relation

$$\log S = a \log Q + b.$$

L'acide cinnamique formé dans les chloroplastes (Cp) et les surnageants (Sg) purifiés a été dosé après chromatographie. Les résultats sont présentés dans la figure.



Dosage réflectométrique de l'acide cinnamique (*Cin*) formé dans les chloroplastes (*Cp*) et les surnageants purifiés (*Sg*) de feuille de Blé (à gauche) et de Melon (à droite) après séparation par chromatographie sur couche mince [Charges : 25 à 100 µl/tache; protocole d'essai et de chromatographie dans le texte, les courbes ont été calquées en négligeant le bruit de fond sauf dans le cas des courbes témoins (Tem), à droite].

On constate, que compte tenu du bruit de fond moyen, la détection de 0,5 µg d'acide cinnamique par tache est facile; le seuil de détection est de l'ordre de 0,1 µg soit environ 1 nM d'acide cinnamique. En comparant les essais et témoins (*fig.*) on peut constater l'existence d'une activité PAL dans les surnageants de Melon et de Blé et dans les seuls chloroplastes de Melon. Si l'accumulation d'acide cinnamique dans les chloroplastes est proportionnelle au temps d'incubation comme c'est le cas dans les surnageants, on peut exprimer ces résultats en activité PAL mesurée en unités PAL (UP) (tableau).

TABLEAU

Activité PAL dans les surnageants et chloroplastes de feuilles fraîches (Ff) *de Blé et de Melon* (1 unité PAL = UP = 1 nM d'acide cinnamique formé par heure par l'extrait Cp ou Sg correspondant à 1 g de feuille fraîche).

Activité PAL (UP)	Surnageant (5 ml/Sg.gFf)	Chloroplastes (100 à 150 mg Chl/Cp.gFf)
Blé............	118,0	inférieures à 0,1
Melon.........	202,0	12,8

Compte tenu du fait que les chloroplastes de Blé et de Melon ont été isolés et lavés de la même façon et que leurs activités PAL diffèrent beaucoup plus que ne diffèrent celles des surnageants qui leurs correspondent, il paraît raisonnable de conclure que la

présence de PAL dans les chloroplastes de Melon ne résulte ni d'une contamination par des levures, ni par d'autres organites cellulaires, ni d'une adsorption de la PAL sur les chloroplastes pendant leur isolement. Ces résultats complètent les résultats de Kindl et col. ([17]) qui ont trouvé une activité PAL associée aux thylakoïdes des chloroplastes de onze végétaux supérieurs et inférieurs (algue et mousse). Utilisant une méthode isotopique au moins cent fois plus sensible, ces auteurs ont pu mettre en évidence de très faibles activités PAL et ils ont pu, en particulier observer la présence de PAL dans les thylakoïdes du Blé. Dans nos essais, et compte tenu du seuil de sensibilité relativement plus élevé, il a été parfois impossible de mettre en évidence l'activité PAL dans les surnageants et *a fortiori* dans les chloroplastes.

En conclusion, l'ensemble des résultats que nous venons de rapporter permet de confirmer que la PAL existe, en partie liée aux chloroplastes comme aux autres organites végétaux [([8]) à ([10]), ([15]), ([17])]; il nous semble que l'existence de continuités membranaires ([18]) entre ces organites et le reticulum endoplasmique puisse permettre d'expliquer ces localisations particulières de la PAL. Il convient de remarquer que l'activité PAL, mesurée jusqu'ici dans tous ces organites ne représente qu'une faible proportion de l'activité totale soluble. Comme de plus, il est bien établi que l'activité PAL totale peut varier de façon transitoire et souvent considérable sous l'action de nombreux facteurs [([1]) à ([3])], on peut supposer que les proportions relatives de formes de PAL libres ou liées peuvent être modifiées par les mêmes facteurs : de tels effets ont été observés lors du vieillissement de tubercules de Pomme de terre ([10]). Il est donc raisonnable de supposer, qu'une partie au moins de la variabilité de nos résultats est due à ce type de fluctuations.

(*) Séance du 29 avril 1974.

([1]) E. L. Camm et G. H. N. Towers, Phytochem., 12, 1973, p. 961-973.

([2]) H. Smith, In *Biosynthesis and its control in plants*, 1973, p. 303-321, édit. B. V. Milborrow, Academy Press, p. 364.

([3]) M. Zucker, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 23, 1972, p. 133-156.

([4]) B. Monties, *Bull. Soc. Franc. Physiol. Vég.*, 15, 1969, p. 29-45.

([5]) B. Monties, *Rep. II Int. Cong. Photosynthesis*, II, 1971, p. 1681-1682, édit. G. Forti, Junk pub., Hollande.

([6]) W. Oettmeier et A. Heupel, *Z. Naturforsch.*, 27 B, 1972, p. 177-183.

([7]) G. Weissenbock, *Ber. Deutsch. Bot. Ges.*, 86, 1973, p. 351-364.

([8]) G. Alibert, R. Ranjeva et A. Boudet, *Physiol. Plant.*, 27, 1972, p. 240-243.

([9]) K. Kindl et H. Ruis, *Phytochem.*, 10, 1971, p. 2633-2636.

([10]) E. L. Camm et G. H. N. Towers, *Phytochem.*, 12, 1973, p. 1575-1581.

([11]) J. Koukol et E. E. Conn, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 2692-2698.

([12]) B. Monties, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 1767.

([13]) H. A. Stafford, *Phytochem.*, 8, 1969, p. 743-752.

([14]) A. Erez, *Plant Physiol.*, 51, 1973, p. 409-411.

([15]) B. Monties, *Com. II A. G. Groupe Polyphénols*, Narbonne, 1972, 13 p. in *Bulletin Liaison Groupe Polyphénols*, 3, 1973.

([16]) B. Monties, *Com. III A. G. Groupe Polyphénols*, Pont de la Morge (Suisse), 1973, 9 p. in *Bulletin Liaison Groupe Polyphénols*, 4, 1974.

([17]) W. Loffelhardt et coll., *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.*, 354, 1973, p. 1006-1012.

([18]) W. J. Crotty et M. C. Ledbetter, *Science*, 182, 1973, p. 839-841.

Laboratoire de Chimie biologique
et de Photophysiologie,
Institut National Agronomique,
78850 *Thivernal-Grignon.*

BIOCHIMIE. — *Effet catalytique de la lumière sur l'oxydation du gaïacol en présence de peroxydase de raifort.* Note (*) de MM. **Marius Santimone** et **Henri J. M. Dou**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation par l'eau oxygénée du gaïacol, en présence de peroxydase de raifort a été effectuée. Nous avons mis en évidence la formation d'un produit intermédiaire qui évolue lorsqu'il est soumis à l'action de la lumière, ou lorsque les concentrations en gaïacol sont faibles ou fortes. Les résultats de l'étude cinétique par ultraviolet sont présentés.

Le gaïacol a depuis longtemps [(1), (2), (3)] représenté un substrat modèle pour réaliser des études d'oxydation par des agents chimiques ou par des méthodes physicochimiques. Citons pour mémoire : les acides molybdiques et vanadiques (1), le tétra-acétate de plomb (4), le peroxyde de benzoyle (5), le periodate (6), l'acide peracétique (7), l'hypochlorite de sodium (8), le persulfate (9), l'acide nitrique (10), le ferricyanure (11) et la voie électrolytique (12). Dans le domaine enzymatique ce substrat a été aussi très utilisé, et l'oxydation par l'eau oxygénée en présence de peroxydase a été étudiée par de nombreux auteurs [(13) à (17)]. Parmi les produits obtenus au cours de ces oxydations, les plus importants sont les suivants : le tétragaïacol (18), le 2.2′ dihydroxy-3.3′ diméthoxydiphényle (13), le 4.4′ dihydroxy-3.3′ diméthoxydiphényle (19), le 4 hydroxy-2′.3 diméthoxydiphényl éther [(11), (20), (21)], l'orthobenzoquinone (22), le pyrocatéchol (23).

Nous reportons ici les résultats de l'étude de la réaction d'oxydation catalysée par une isoperoxydase de raifort, l'agent d'oxydation étant l'eau oxygénée. L'enzyme a été isolée et purifiée suivant une technique mise au point dans notre laboratoire (24).

1. Résultats obtenus. — Le produit d'oxydation du gaïacol est obtenu en solution aqueuse en introduisant la peroxydase dans du tampon phosphate de sodium 0,05 M, pH 7, contenant du gaïacol et de l'eau oxygénée. La réaction est alors suivie par spectrométrie ultraviolette visible (« Carry » 14).

Les résultats obtenus sont résumés dans les diagrammes A et B où l'on a étudié la réaction aux faibles et fortes concentration en gaïacol, à l'obscurité et à la lumière.

A. Évolution du spectre du produit d'oxydation obtenu aux faibles concentrations en gaïacol (*fig.* A) :

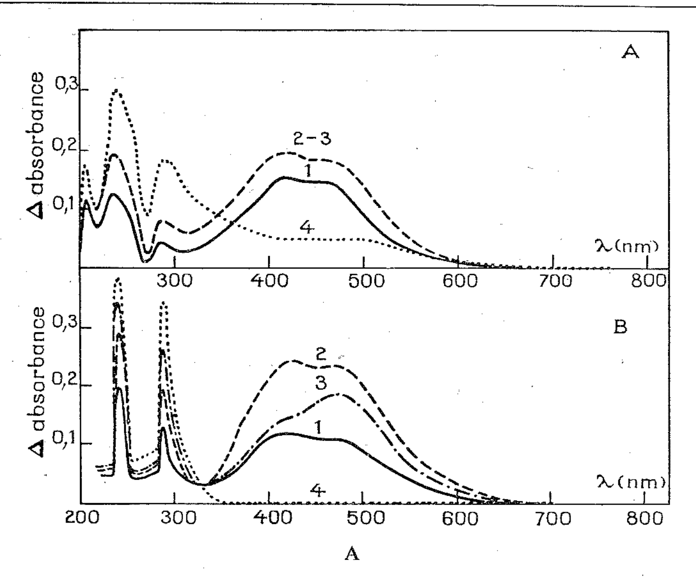
La cellule de mesure renferme 3,5 ml de tampon phosphate de sodium 0,025 M, pH 7, contenant 15 μmoles d'eau oxygénée, 0,3 μmole de gaïacol. La cellule de référence renferme 0,3 μmole de gaïacol dissous dans 3,5 ml du même tampon.

La réaction est déclenchée par l'injection de 5.10^{-3} μmole de peroxydase.

B. Évolution du spectre du produit d'oxydation obtenu aux fortes concentrations en gaïacol (*fig.* B) :

La cellule de mesure renferme 3,5 ml de tampon phosphate de sodium 0,025 M, pH 7, contenant 0,2 μmole d'eau oxygénée, 40 μmoles de gaïacol. La réaction est déclenchée par l'injection de 5.10^{-3} μmoles de peroxydase. La cellule de référence renferme 40 μmoles de gaïacol dissous dans 3,5 ml du même tampon.

2. Discussion. — On constate ainsi que la lumière et la concentration en gaïacol ont une importance prépondérante dans cette réaction d'oxydation. Contrairement à l'opinion généralement admise, l'oxydation du gaïacol (qui est utilisé entre autre pour déterminer



A

Courbes 1, 2 et 3. — Spectres obtenus à l'obscurité respectivement 10, 20 mn, 48 h, après le début de la réaction.
Courbe 3. — Spectre obtenu après réinjection de 15 μmoles d'eau oxygénée.
Courbe 4. — Spectre obtenu après quelques heures d'exposition à la lumière.

B

Courbes 1, 2, 3 et 4. — Spectres obtenus à l'obscurité respectivement 1, 4, 11 mn et 2 h 30 mn après le début de la réaction.

l'activité des peroxydases) peut donner des résultats variables selon que celle-ci est réalisée *avec* ou *sans* lumière, et avec des concentrations *faibles* ou *fortes* en gaïacol. Le schéma général de la réaction étant le suivant :

$$\text{gaïacol} + H_2O_2 + \text{peroxydase} \xrightarrow[\text{obscurité}]{} P \xrightarrow[\text{+ lumiere}]{} P_1$$
$$P \xrightarrow{\text{+ gaiacol}} P_g$$

Les deux réactions secondaires conduisant aux produits P_1 et P_g ne sont pas enzymatiques ([24]), et les deux produits obtenus sont différents et n'absorbent plus dans le visible. Notre but étant d'effectuer l'oxydation par l'eau oxygénée en présence de peroxydase, de certains hétérocycliques hydroxylés, nous nous sommes surtout intéressés au produit P_1 obtenu par action de la lumière sur P.

Les spectres infrarouges des produits P et P_1 montrent que (les spectres infrarouges sont effectués sur la totalité du mélange réactionnel brut, après extraction puis évaporation du solvant : chloroforme) le produit P_1 contient des groupements hydroxy, mais pas de fonction carbonyle. Le produit P contient une fonction carbonyle, mais pas de fonction hydroxy.

Les spectres de masses des mélanges réactionnels montrent que le produit (ou les produits) P_1 n'a (n'ont) pas une masse supérieure à 246. La perte des groupements méthyle, ou méthoxy, est visible. La structure est bien celle annoncée dans la littérature : 2.2′ dihydroxy-3.3′

diméthoxydiphényle, ou 4.4′ dihydroxy-3.3′ diméthoxydiphényle. La formation de ces deux produits étant explicable sur la base d'une tautomérie du radical précurseur ([25]) :

En ce qui conerne le produit P, on n'observe que très faiblement le pic de masse 246, mais les produits majeurs de la réaction présentent un pic de masse 458, le pic le plus important se situant ensuite à la masse 351.

Nous préciserons prochainement les vitesses relatives de formation des produits P_1, P_g et P, et nous essayerons, dans la mesure où une séparation des produits effectuée à l'abri de la lumière est possible, de préciser la structure du produit initial P.

(*) Séance du 29 avril 1974.

(1) J. Kar, *Indian Chem. Soc.*, 14, 1937, p. 291.
(2) R. Bach et A. N. Chodat, *Arch. Sci. Phys. Nat.*, 42, 1916, p. 56.
(3) P. J. G. Mann, *Biochem. J.*, 25, 1931, p. 918.
(4) F. Wessely et J. Koltan, *Monatsh*, 84, 1953, p. 291.
(5) R. B. Roy et G. A. Swan, *J. Chem. Soc.*, 83, 1968, p. C.
(6) Pennington et Ritter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 187.
(7) K. Sakai et T. Kondon, *Nippon Mokuzai Gakkaishi*, 12, 1966, p. 57.
(8) G. Gianola et J. Meybeck, *Bull. Asso. Tech. ind. papetière*, 1, 1960, p. 25.
(9) E. J. Behrman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3478.
(10) M. I. Chudakov et A. V. Milovanov, *Khim. Pererabotka Drevesiny. Ref. Inform.*, 26, 1965, p. 9.
(11) F. R. Hewgill et S. R. Lee, *J. Chem. Soc.*, 1969, p. 2080.
(12) L. Papouchado, J. Bacon et R. N. Adams, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 5, 1970, p. 24.
(13) H. Both et B. C. Saunders, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 940.
(14) C. R. Bertrand, *Ann. Inst. Pasteur*, 18, 1904, p. 116.
(15) B. Chance et A. C. Maehly, *Methods in Enzymologie*, Colowick éd., Academic Press, N. Y., 1955, p. 801.
(16) T. Hosoya, *J. Biochem. Tokyo*, 47, 1960, p. 794.
(17) H. Ucko et H. W. Bansi, *Z. Physiol. Chem.*, 159, 1926, p. 235.
(18) C. R. Bertrand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 31, 1904, p. 185.
(19) Fichter et Dietrich, *Helv. Chim. Acta*, 7, 1924, p. 137.
(20) B. O. Lindgren, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 2089.
(21) F. R. Hewgill et B. S. Middleton, *J. Chem. Soc.*, 1967, p. 2316.
(22) E. Adler, I. Falkehag et B. Smith, *Acta Chem. Scand.*, 1962, p. 529.
(23) E. Adler et R. Magnusson, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 505.
(24) M. Santimone, *Thèse Sciences*, Marseille, 1973.
(25) H. J. M. Dou, G. Vernin et J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1971, p. 4593.

M. S. :
Laboratoire de Biochimie végétale,
Centre de Luminy,
13288 *Marseille-Cedex* 2;

H. J. M. D. :
Laboratoire de Chimie organique A,
Centre de Saint-Jérôme,
13397 *Marseille-Cedex* 4.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la texture de charbons de bois pyrolysés entre* 600 *et* 1 050°C, *sur les caractéristiques de la physisorption de* SO_2. Note (*) de M. **Marc Delépine**, Mlle **Michèle François**, MM. **Yves Grillet** et **Henri Guérin**, transmise par M. Georges Chaudron.

Actuellement, parmi de nombreux procédés industriels d'élimination de SO_2 des fumées, plusieurs sont basés sur la physisorption de ce gaz sur des carbones [(1), (2)]. Ce phénomène étant lié à l'importance de la surface spécifique, nous avons étudié les modifications texturales de deux charbons de bois provenant l'un d'une essence indigène et l'autre, d'une essence tropicale et résultant de traitements thermiques entre 600 et 1 050°C.

L'étude de l'évolution du volume adsorbé de SO_2 et de la chaleur isostérique d'adsorption de cet adsorbat sur ces échantillons permet de mettre en évidence les conditions les plus favorables au développement d'une porosité susceptible de retenir préférentiellement ce gaz.

Nous indiquons ici les principaux résultats concernant les charbons de bois de Pin sylvestre et d'Azobé, choisis après une étude préalable comme représentatifs de 10 échantillons obtenus à partir de bois d'origines indigènes et tropicales. Les températures de traitement choisies (700, 900 et 1 050°C) ne risquent pas de trop réduire l'accessibilité des pores, car ce n'est qu'au-delà de 1 200°C que la quasi-totalité de la texture devient inaccessible aux molécules d'absorbat (CO_2, N_2, SO_2, ...) à basse et moyenne température [(3), (4)].

Les conditions de préparation (loi de chauffe : 300°C.h^{-1}, durées des paliers intermédiaires et final : 2 h) qui définissent structure et texture de l'échantillon (5) sont rigoureusement identiques. La granulométrie de ces charbons est comprise entre 0,4 et 1 mm.

On a déterminé les paramètres texturaux à partir des isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K et de CO_2 à 273 et 293 K. L'application des théories de B. E. T.-Halsey (6) et de Dubinin (7) à ces résultats permet d'évaluer le volume des ultramicropores ($r < 4$ Å), des micropores ($4 < r < 15$ Å) et des pores de transition ($15 < r < 500$ Å) (8).

1. Divers auteurs [(9), (10)] ont montré que le traitement thermique dans le domaine 600-1 050°C a pour effet d'augmenter la capacité totale d'adsorption entre 600 et 700°C, puis de la diminuer par blocage des pores, au-delà de 900°C; c'est ce qu'on observe pour l'échantillon de Pin sylvestre. Par contre, le charbon de bois d'Azobé présente un comportement très particulier : sa capacité totale d'adsorption décroît continûment avec l'augmentation de la température de traitement, ce qui traduit un blocage des pores dès 600°C.

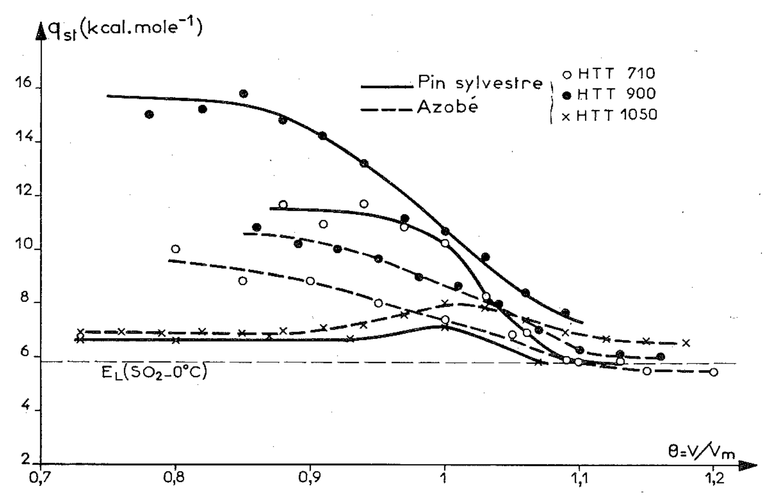
2. Les volumes spécifiques (en cm^3.g^{-1} T. P. N.) de CO_2 adsorbé dans les ultramicropores et les micropores sont étroitement liés :

— d'une part, dans le domaine 600-700°C, l'augmentation du volume des micropores résulte de l'élargissement des ultramicropores déjà accessibles;

— d'autre part, et parallèlement à ce phénomène, on enregistre, dès 600°C, l'ouverture des ultramicropores fermés et préexistants dans le charbon.

Ainsi, suivant l'importance relative de ces deux actions, le volume attribué aux ultramicropores peut donc diminuer ou augmenter. Inversement, dans le domaine 700-1 050°C, la diminution du diamètre apparent des micropores favorise la « création » d'ultramicropores.

3. Le volume maximal attribué aux pores de transition pour l'échantillon d'Azobé est atteint dès 700°C, alors qu'un traitement thermique à 900°C est nécessaire pour développer aussi complètement que possible la surface accessible des échantillons de Pin sylvestre.



Variations de la chaleur isostérique d'adsorption de SO_2 en fonction du taux de recouvrement (θ) de la surface des charbons de Pin sylvestre et d'Azobé, préparés à 700, 900 et 1 050°C.

Comme on a montré au laboratoire ([11]) que le dioxyde de soufre s'adsorbe préférentiellement dans les pores de rayon compris entre 10 et 30 Å, ces deux charbons se différencient l'un de l'autre de ce point de vue par :

— l'évolution, en fonction de la température de traitement, de leur capacité d'adsorption attribuée aux pores de transition;

— un blocage des micropores du charbon de bois de Pin sylvestre beaucoup plus important et à des températures de traitement plus basses que dans le cas de l'échantillon d'Azobé, ce qui indique l'existence de pores plus larges pour ce dernier.

Les mesures d'adsorption sont effectuées à 273 et 293 K par volumétrie en statique. Le volume de la monocouche V_m est calculé par la méthode B. E. T. et la chaleur isostérique q_{st}, par application de la formule intégrale de Clausius-Clapeyron ([12]).

Dans tous les cas, les isothermes d'adsorption sont apparentées au type I de la classification de Brunauer ([13]) qui correspond à des adsorbants caractérisés par des pores de rayon inférieur à 25 Å. Pour les deux échantillons, on observe une capacité d'adsorption maximale pour la température de traitement de 900°C. Cependant, le charbon d'Azobé adsorbe des volumes spécifiques plus importants que l'échantillon de Pin sylvestre. Ainsi, la capacité du charbon d'Azobé traité à 700°C est déjà supérieure à la capacité du Pin sylvestre 900°C.

Nous avons déterminé la variation de la chaleur isostérique d'adsorption q_{st} en fonction du taux de recouvrement $\theta = V/V_m$ de la surface de divers adsorbants étudiés (*fig.*). On en déduit que :

1° Quelle que soit la nature du charbon de bois et sa température de traitement, q_{st} varie faiblement si $\theta < 0,9$. Pour un échantillon défini, les sites d'adsorption sont donc énergétiquement comparables et les interactions entre molécules adsorbées faibles. Pour $\theta > 0,9$, la chaleur isostérique d'adsorption tend vers la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat E_l : il y a donc condensation de l'adsorbat. La diminution progressive de q_{st}, dès que $\theta = 0,9$, indique le début de la formation d'une deuxième couche, avant que l'édification de la première couche théorique soit complète ([14]).

2° Pour un même taux de recouvrement, les valeurs de q_{st} sont plus faibles pour les échantillons traités à 700°C que pour ceux carbonisés à 900°C; ceci confirme bien qu'il y a ouverture maximale de la porosité pour cette température. A 700°C, les pores accessibles au SO_2 sont si étroits que les valeurs de q_{st} ne sont qu'apparentes puisque pour $\theta > 1,1$, la chaleur isostérique présente des valeurs inférieures à E_l; ceci résulterait de pseudo-équilibres d'adsorption dus à des phénomènes de diffusion activée. Par contre, les valeurs de q_{st} correspondant aux charbons traités à 1 050°C sont proches de celle de l'énergie de liquéfaction; les pores les plus larges restent seuls ouverts et accessibles aux molécules de SO_2. L'augmentation de la valeur de q_{st} au voisinage de $\theta = 1$ résulte sans doute d'interactions entre molécules adsorbées.

3° Pour les températures de traitement de 700 et 900°C, les valeurs des chaleurs isostériques d'adsorption sont nettement plus importantes pour l'échantillon de Pin sylvestre que pour celui d'Azobé.

Ceci confirme les résultats trouvés lors de l'étude texturale : les pores caractérisant le charbon de bois tropical sont plus larges que ceux de l'échantillon indigène. Kiselev ([15]) a effectivement montré que pour un même taux de recouvrement de deux silices macro- et microporeuses, la chaleur d'adsorption est d'autant plus importante que les pores sont plus étroits. Ainsi, le blocage dû à un traitement à 1 050°C, est beaucoup moins efficace pour le charbon d'Azobé que pour l'échantillon de Pin sylvestre.

Il ressort de ces résultats que deux conditions sont nécessaires pour obtenir, par traitement thermique, des charbons de bois caractérisés par de grandes capacités d'adsorption de SO_2 :

— d'une part, ne considérer que des échantillons préparés à 900°C. En effet, la quantité spécifique de SO_2 adsorbé est dans tous les cas maximale pour cette température de traitement;

— d'autre part, choisir des échantillons d'origines tropicales, ceux-ci étant caractérisés par des porosités constituées en majorité de micropores de rayon supérieur à ceux des échantillons indigènes.

(*) Séance du 29 avril 1974.

(1) Coughlin, Hartman et Polek, *Chem. Eng. Sym. series*, 7, 1971, p. 7.

(2) Dibbs, *Methods for the removal of sulphur dioxide from waste gas*, Mineral Science Division, Ottawa, novembre 1971.

(3) Chiche, *Les Carbones*, II, p. 178, Masson, Paris.

(4) François, *Thèse Doctorat d'Université*, Orsay, 1971.

(5) GUÉRIN, *Les Carbones*, II, 1965, p. 436, Masson, Paris.

(6) HALSEY, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 931.

(7) DUBININ, *Chemistry and Physics of Carbon*, II, p. 54, Walker Jr., New York.

(8) SIEMIENIEWSKA, GUÉRIN, GRILLET et FRANÇOIS, *Carbon*, 8, 1970, p. 727-740.

(9) TODA, *Fuel*, 52, 1973, p. 99-104.

(10) SIEMIENIEWSKA, *Koks-Smola-Gaz*, 3, 1968, p. 57.

(11) GRILLET, FRANÇOIS et DEBRUN, *J. Chim. Phys.* (à paraître en 1974).

(12) CHICHE, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, (*a*) p. 375, (*b*) p. 394.

(13) BRUNAUER, EMMETT et TELLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.

(14) GRAHAM, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1815.

(15) KISELEV, *Solid Gas Interface* (*Proceedings of the 2nd Congress of Surface Activity*), Butterworths Scientific Publication, II, 1957, p. 179.

Laboratoire de Chimie
des Gaz et des Combustibles,
Bât. 414,
Université Paris-Sud,
91405 *Orsay*.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Formulation de la loi de vitesse en fonction de la pression d'oxygène dans le cas de l'oxydation ménagée du chromite de fer stœchiométrique.* Note (*) de MM. **Bernard Gillot** et **Pierre Barret**, présentée par M. Paul Laffitte.

Dans le cas de l'oxydation ménagée du chromite de fer stœchiométrique en la phase métastable $Fe^{3+}_{8/9} \langle\ \rangle_{1/9} Cr^{3+}_{16/9} \langle\ \rangle_{2/9} O_4^{2-}$ dans le domaine de température 200-400°C, la loi de vitesse en $P_{O_2}^{1/2}$ s'interprète bien si l'on envisage une association totale lacunes-charges positives; pour une ionisation complète des défauts la loi trouvée serait de la forme $v = k\, P_{O_2}^{2/11}$. Le problème d'une structure ordonnée des lacunes en position tétraédrique est discuté.

Les résultats expérimentaux trouvés pour l'oxydation ménagée du chromite de fer $FeCr_2O_4$ en la phase métastable $\gamma FeCr_2O_{4,5}$ [1] ont été interprétés en proposant un mécanisme dans lequel la vitesse globale de la transformation est limitée par la diffusion de lacunes cationiques dans le réseau spinelle en régime variable [2]. Ce mécanisme n'implique pas la formation d'une couche protectrice aux dépens de l'oxyde de départ, le réseau n'est pas détruit et la transformation ne met pas en jeu de processus de germination d'une nouvelle phase solide. Pour le produit final nous avions considéré que la phase métastable répondait à la formule $F^{3+}_{8/9} \langle\ \rangle_{1/9}\, Cr^{3+}_{16/9} \langle\ \rangle_{2/9}\, O_4^{2-}$ où les défauts créés comportaient des trous positifs piégés sur des ions Fe^{2+} en position tétraédrique et des lacunes 2^+ et 3^+ respectivement en position tétraédrique et octaédrique.

En effet quand on fait le bilan de matière de cette phase oxydée, il manque par rapport à la structure spinelle prise comme référence deux ions Cr^{3+} et un ion Fe^{2+}. Par conséquent on doit considérer que la création de quatre ions O^{2-} s'accompagne de la formation de trois lacunes dont deux de Cr^{3+} et une de Fe^{2+}. Le passage de l'oxygène dans le réseau à l'interface externe s'écrit dans l'hypothèse d'une ionisation complète des défauts et en utilisant la notation des sites et des défauts réticulaires de J. Besson [3] dérivant de celle de W. Schottky [4] :

$$1/2\, O_2 + 2\langle Fe^{2+}\rangle^0_{2+(t)} \rightleftarrows \langle O^{2-}\rangle^0_{2-} + 1/4\langle\ \ \rangle^{2-}_{2+(t)} + 1/2\langle\ \ \rangle^{3-}_{3+(o)} + 2\langle Fe^{3+}\rangle^+_{2+(t)}$$

L'application de la loi d'action de masse à cet équilibre nous donne

(1) $$K\sqrt{P_{O_2}} = [\langle Fe^{3+}\rangle^+_{2+}]^2 . [\langle\ \ \rangle^{2-}_{2+}]^{1/4} . [\langle\ \ \rangle^{3-}_{3+}]^{1/2}.$$

D'autre part les relations exprimant l'électroneutralité

(2) $$2[\langle Fe^{3+}\rangle^+_{2+}] = 1/4[\langle\ \ \rangle^{2-}_{2+}] + 1/2[\langle\ \ \rangle^{3-}_{3+}]$$

et la concentration en lacunes

(3) $$2[\langle\ \ \rangle^{2-}_{2+}] = [\langle\ \ \rangle^{3-}_{3+}],$$

permettent de relier la concentration en $\langle Fe^{3+}\rangle^+_{2+}$ à la pression gazeuse

$$K\sqrt{P_{O_2}} = [\langle Fe^{3+}\rangle^+_{2+}]^2 . \sqrt{2}(8/5)^{3/4} . [\langle Fe^{3+}\rangle^+_{2+}]^{3/4}.$$

Dans cet exemple le calcul nous donne

$$[\langle Fe^{3+}\rangle^+_{2+}] = K P_{O_2}^{2/11}.$$

Toutefois, on peut envisager comme ceci a lieu pour les protoxydes de fer riches en oxygène [5], une association lacunes-trous électroniques d'autant plus importante que le nombre d'ions Fe^{3+} est plus grand et la température plus basse. Dans l'hypothèse d'une association totale, l'équilibre précédent devient

$$1/2\,O_2+2\langle Fe^{2+}\rangle^{0}_{2+(t)} \rightleftarrows \langle O^{2-}\rangle^{0}_{2-}+[1/4\langle\ \rangle^{2-}_{2+(t)},\ 1/2\langle\ \rangle^{3-}_{3+(0)},\ 2\langle Fe^{3+}\rangle^{+}_{2+(t)}],$$

et, en négligeant la concentration en lacunes libres par rapport aux lacunes associées, la loi d'action de masse donne

$$KP^{1/2}_{O_2}=[1/4\langle\ \rangle^{2-}_{2+(t)},\ 1/2\langle\ \rangle^{3-}_{3+(0)},\ 2\langle Fe^{3+}\rangle^{+}_{2+(t)}].$$

Cette hypothèse semble assez bien vérifiée par l'expérience puisque les études cinétiques effectuées en thermobalance donnent un exposant voisin de 0,5 dans la relation exprimant la vitesse de réaction en fonction de la pression d'oxygène [2].

Pour la magnétite on peut écrire un mécanisme semblable, mais du fait qu'il s'agit d'un spinelle inverse l'espèce diffusante créée par oxydation serait

$$1/2\,O_2+2\langle Fe^{2+}\rangle^{0}_{2+(0)}$$
$$\rightleftarrows \langle O^{2-}\rangle^{0}_{2-}+1/4\langle\ \rangle^{2-}_{2+(0)}+1/4\langle\ \rangle^{3-}_{3+(0)}+1/4\langle\ \rangle^{3-}_{3+(t)}+2\langle Fe^{3+}\rangle^{+}_{2+(0)}.$$

Dans ces conditions on voit que les charges positives piégées sur des cations Fe^{2+} dans des sites normaux octaédriques seraient associées en partie ou totalement, d'une part à des lacunes 2^+ et 3^+ en site octaédrique, d'autre part à des lacunes 3^+ en site tétraédrique. Or cette situation doit correspondre à un état d'enthalpie libre plus élevé puisqu'il est connu que toutes les lacunes passent en site octaédrique [6]. Cela suppose une diffusion des cations suivant l'étape de saut exprimée par

$$\langle\ \rangle^{3-}_{3+(t)}+3\langle Fe^{3+}\rangle^{+}_{2+(0)}+\langle Fe^{3+}\rangle^{0}_{3+(0)} \rightleftarrows \langle Fe^{3+}\rangle^{0}_{3+(t)}+3\langle Fe^{3+}\rangle^{+}_{2+(0)}+\langle\ \rangle^{3-}_{3+(0)},$$

et les lacunes se trouvent cette fois associées à des sites cationiques porteurs d'une charge positive appartenant au même type de sites cristallographiques.

Il y a cependant deux cas possibles de moindre enthalpie libre :

— Les lacunes en position tétraédrique passent en position octaédrique par sauts des cations Fe^{3+} sur des sites normaux octaédriques trivalents conformément à l'équation précédente.

— Les lacunes en position tétraédrique passent en position octaédrique par sauts des cations Fe^{3+} appartenant aux sites divalents octaédriques porteurs d'une charge positive.

Les deux situations conduisent au même nombre de lacunes mais le premier cas correspond à une charge globale positive ou négative supérieure à celle du second cas. (Par exemple pour un total de 3/9 de lacunes, nous avons une charge positive ou négative de 8/9 pour le premier cas et de 7/9 pour le deuxième cas.) Dans l'une ou l'autre de ces deux possibilités, il convient de remarquer que le passage des lacunes dans les sites octaédriques aboutit à une structure ordonnée dans laquelle les lacunes se trouvent associées à des charges positives portées par des sites cristallographiquement équivalents. Ceci ne doit pas être assimilé à la règle de Verwey qui impose seulement que le transfert des charges se fasse par des sites cristallographiquement équivalents.

Si l'on transpose cette observation au cas du chromite de fer oxydé, on peut alors prévoir un état de moindre enthalpie libre correspondant à une surstructure ordonnée par passage de toutes les lacunes en sites tétraédriques. Le réarrangement des lacunes se ferait conformément à l'étape de saut de diffusion :

$$\langle Fe^{3+} \rangle^{+}_{2+(t)} + \langle \quad \rangle^{3-}_{3+(o)} \leftrightarrows \langle Fe^{3+} \rangle^{0}_{3+(o)} + \langle \quad \rangle^{2-}_{2+(t)}.$$

Nous constatons que dans une telle surstructure, les lacunes se trouveraient associées aux charges positives portées par des sites cationiques équivalents; la formule qui en résulte

$$[Fe^{3+}_{6/9} \langle \quad \rangle_{3/9} Cr^{3+}_{16/9} Fe^{3+}_{2/9}] O^{2-}_{4}$$

nécessite le passage d'une partie du fer en position octaédrique, la charge est également abaissée passant de 8/9 à 6/9; l'équation d'équilibre devient :

$$1/2\, O_2 + 2 \langle Fe^{2+} \rangle^{0}_{2+(t)}$$
$$\rightleftarrows \langle O^{2-} \rangle^{0}_{2-} + 3/4 \langle \quad \rangle^{2-}_{2+(t)} + 3/2 \langle Fe^{3+} \rangle^{+}_{2+(t)} + 1/2 \langle Fe^{2+} \rangle^{0}_{2+(o)}.$$

L'application de la loi d'action de masse à cet équilibre donne dans l'hypothèse d'une ionisation totale

$$[\langle Fe^{3+} \rangle^{+}_{2+}] = K'' P^{2/9}_{O_2}.$$

Il faut cependant admettre que le défaut primitivement créé par l'oxydation permet la diffusion des chromes III sans passer par les sites tétraédriques, donc sans une restructuration immédiate qui bloquerait les ions Cr^{3+} à moins qu'ils ne puissent utiliser les sites interstitiels pour diffuser.

Cette étude nous amène à la constatation suivante : la structure ordonnée de lacunes avec une répartition en hélice suivant l'axe *c* (constatée expérimentalement) qui se crée dans le cas du spinelle inverse et correspondant à un état de moindre enthalpie libre engendre une situation dans laquelle les lacunes sont associées à des charges positives situées sur des sites cristallographiquement équivalents. Pour le chromite de fer, aucune preuve expérimentale ne permet encore de confirmer l'existence d'une surstructure où toutes les lacunes passeraient en sites tétraédriques, mais on constate que si cette hypothèse était réalisée elle correspondrait à un état dans lequel les lacunes se trouveraient également associées aux charges positives sur des sites cristallographiquement équivalents. En outre, la charge globale du défaut serait abaissée. Par analogie avec le sulfure d'indium sous sa forme β, on peut très bien imaginer une structure ordonnée des lacunes à la fois dans les deux types de sites avec formation de parois d'antiphase ou de mâcles.

(*) Séance du 13 mai 1974.

(1) B. Gillot, D. Delafosse et F. Ledoux, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 768.
(2) B. Gillot, D. Delafosse et P. Barret, *Mat. Res. Bull.*, 8, nº 12, 1973.
(3) J. Besson, *J. Chim. Phys.*, 62, 1965, p. 637.
(4) W. Schottky et C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, 11, 1931, p. 163.
(5) R. Collongues, *La non-stœchiométrie*, Masson et Cie, Paris, 1971.
(6) K. Egger et W. Feitknecht, *Hel. Chim. Acta*, 456, 1962, p. 2042.

Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences Mirande, 21000 *Dijon.*

CATALYSE. — *Étude de l'adsorption de l'éthylène sur un alliage nickel-cuivre déposé sur silice, par mesure de l'aimantation à saturation.* Note (*) de MM. **Jean-Alain Dalmon**, **Guy-Antonin Martin** et **Boris Imelik**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude, par mesure de l'aimantation à saturation, de l'adsorption de l'éthylène sur un alliage Ni-Cu supporté nous a permis de mettre en évidence des intermédiaires π adsorbé et σ diadsorbé, qui n'ont pas été observés dans le cas du nickel pur. Cette différence de comportement a été attribuée à un effet de dilution du nickel dans une matrice de cuivre inerte catalytiquement.

L'hydrogénation de l'éthylène catalysée par des alliages Ni-Cu a fait l'objet de nombreux travaux. Une étude bibliographique et critique a été faite récemment par Takasu et Schimizu (1). Il semble établi que l'activité catalytique décroisse assez rapidement lorsque la teneur en cuivre augmente. Le comportement de la molécule d'éthylène à la surface

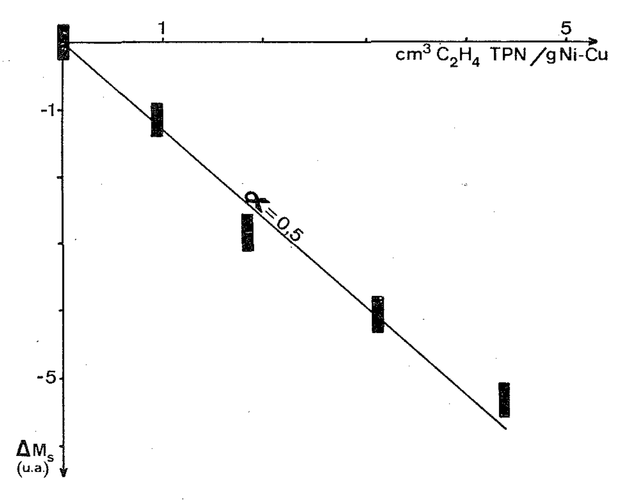


Fig. 1. — Variation de l'aimantation à saturation M_s, mesurée à 77 K, en fonction de la quantité de C_2H_4 adsorbée à −78°C.

métallique doit vraisemblablement varier avec la concentration en cuivre, et c'est la raison pour laquelle nous avons entrepris l'étude magnétique de la chimisorption de l'éthylène sur un alliage Ni-Cu à 14 % en poids de cuivre, supporté sur silice, en vue de la comparer à celle de l'éthylène sur un catalyseur Ni/SiO_2 préparé dans les mêmes conditions.

L'alliage étudié est préparé par réduction totale à 650° C, dans un courant d'hydrogène, d'un composé obtenu par imprégnation de silice (aérosil « Degussa » de 230 m^2/g) par une solution de nitrates de nickel et de cuivre aminés. La teneur en métal (Ni+Cu) supporté est de 19 % en poids. Les mesures magnétiques sont effectuées par la technique de l'extraction axiale dans un champ maximal de 20 kOe. L'aimantation à saturation M_s déterminée à 4,2 K [M_s = 0,55 magnétons de Bohr (MB) par atome de Ni] ainsi que la température de Curie (203°C) de nos échantillons sont très proches de celles de l'alliage massif

et homogène à 14 % en cuivre [2]. Ces résultats indiquent que la réduction est totale, et que l'alliage obtenu est homogène. En particulier, nous pouvons exclure la présence en surface du grain d'une couche superficielle d'alliage à 80 % de cuivre observée dans certaines conditions [3].

L'adsorption de l'éthylène à −78°C sur l'alliage provoque une diminution linéaire de l'aimantation à saturation déterminée à 77 K par extrapolation en 1/H (*fig.* 1). Le taux de recouvrement correspondant au dernier incrément est relativement faible (pression d'équilibre de l'ordre de 10^{-2} Torr) pour éviter la physisorption. La linéarité de l'isotherme indique l'existence d'un état d'adsorption bien déterminé, que nous pouvons caractériser par le paramètre α, baisse d'aimantation produite par l'adsorption d'une

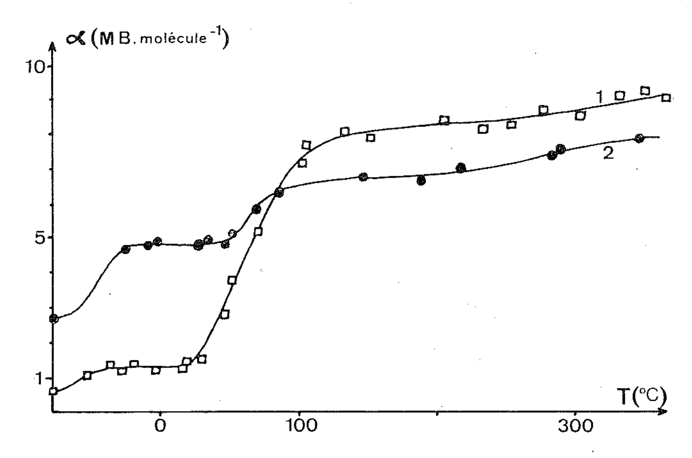


Fig. 2. — Paramètre α, mesuré à 77 K, en fonction de la température T de traitement, après adsorption de C_2H_4 à −78°C sur l'alliage (courbe 1) et sur le nickel pur (courbe 2).

molécule de C_2H_4; ici $\alpha = 0{,}5$ MB.mol^{-1}. Sur la figure 2 sont représentées (courbe 1) les variations de α après traitement thermique de l'échantillon à des températures croissantes jusqu'à 400°C. La courbe α (T) ainsi obtenue présente diverses caractéristiques : lorsque la température croît, la valeur de α, faible à −78°C ($\alpha \simeq 0{,}5$ MB.mol^{-1}), augmente et semble se stabiliser entre −30 et +20°C à une valeur proche de 1,2 MB.mol^{-1}; au-delà de 20°C, α croît de nouveau avec la température pour atteindre un second palier vers 100°C correspondant à $\alpha = 7{,}5$ MB.mol^{-1}.

L'hypothèse d'une physisorption étant exclue, et le cuivre allié au nickel étant inactif vis-à-vis des hydrocarbures [4], l'adsorption à −78°C sur l'alliage Ni-Cu peut s'expliquer en faisant appel à un état π adsorbé

(*a*)
```
H       H
 \     /
  C = C
 /  :  \
H   :   H
    Ni
```

En effet, en admettant le découplage magnétique des atomes de nickel lors de l'adsorption [5], la faible valeur de α observée ($\alpha \simeq 0{,}5$ MB.mol^{-1}) suggère qu'un seul atome de nickel est concerné par l'adsorption à −78°C d'une molécule de C_2H_4 (moment

magnétique de l'atome de nickel μ Ni dans l'alliage : 0,55 MB). Entre −30 et +20°C (*fig.* 2) cette espèce π adsorbée donnerait un intermédiaire σ diadsorbé par ouverture de la double liaison

(*b*)

```
H       H
 \     /
  C - C
 /|   |\
H |   | H
  Ni  Ni
```

Le nombre de liaisons *n*, calculé à partir de α ($n = \alpha/\mu$ Ni) dans l'hypothèse du découplage magnétique, est en effet proche de 2. A 100°C, il y aurait craquage de l'oléfine pour donner du carbone et de l'hydrogène, craquage entraînant une nette augmentation du paramètre α.

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus au laboratoire ([6]) sur le nickel pur (courbe 2, *fig.* 2). A −78°C, C_2H_4 s'adsorbe sur le métal non allié, en mettant en jeu quatre liaisons ($\alpha = 2{,}8$ MB.mol^{-1}), vraisemblablement selon le modèle :

(*c*)

```
H    H       H    H
|     \     /     |
|      C = C      |
|     /     \     |
Ni  Ni       Ni   Ni
```

De −20 à +40°C, la courbe α (T) relative au Ni pur présente un palier correspondant à $\alpha = 4{,}6$ MB.mol^{-1} (approximativement huit liaisons), puis au-delà de 75°C un nouveau palier dont l'ordonnée est de 6,1 MB.mol^{-1} et qui correspond vraisemblablement au craquage de la molécule en C et H.

L'espèce adsorbée à −78°C sur l'alliage Ni-Cu (*a*) est donc très différente de celle observée sur le nickel pur (*c*). Il est peu probable qu'un « effet électronique » soit responsable de cette différence de comportement; en effet pour l'alliage la perturbation électronique est faible par rapport au nickel pur [μ Ni passe de 0,615 MB (nickel pur) à 0,55 MB (alliage)]. Par contre un effet géométrique de dilution du nickel dans une matrice de cuivre, inerte catalytiquement, permet d'interpréter plus facilement les résultats : un schéma d'adsorption du type (*c*) est nettement plus « exigeant » du point de vue géométrique (nombre de sites de nickel voisins nécessaires à l'adsorption) qu'un modèle du type (*a*). Les arrangements d'atomes de nickel permettant l'adsorption suivant le schéma (*c*) ont une probabilité d'existence beaucoup plus faible dans l'alliage que dans le métal pur. Un tel effet géométrique de dilution du nickel explique également que l'on n'observe pas sur l'alliage l'état correspondant à $n = 8$, encore plus exigeant géométriquement que le modèle (*c*). Il y a donc probablement, dans le cas de l'alliage, passage direct d'un modèle σ diadsorbé, non dissociant, au craquage complet de la molécule.

(*) Séance du 13 mai 1974.

([1]) Y. Takasu et H. Shimizu, *J. Catalysis*, 29, 1973, p. 479.
([2]) S. A. Ahern, M. J. C. Martin et W. Sucksmith, *Proc. Roy. Soc.*, A 248, 1958, p. 145.
([3]) W. M. H. Sachtler et G. J. H. Dorgelo, *J. Catalysis*, 4, 1965, p. 654.
([4]) T. A. Spooner et J. K. A. Clarke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 76, 1972, p. 1187.
([5]) J. A. Dalmon, G. A. Martin et B. Imelik, *Surface Science*, 41, 1974, p. 587.
([6]) G. A. Martin, G. Dalmai-Imelik et B. Imelik, *Adsorption and Desorption Phenomenahed. F. Ricca*, Academic Press, New York, 1972, p. 434.

Institut de Recherches sur la Catalyse,
C. N. R. S.
39, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918,
69626 *Villeurbanne.*

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement chimique et électrochimique des n-alcanes en milieu acide fluorosulfurique.* Note (*) de MM. **Francis Bobilliart, André Thiebault** et **Michel Herlem**, présentée par M. Gaston Charlot.

Dans l'acide fluorosulfurique en milieu basique, les alcanes ne sont pas protonés avant d'être oxydés à l'anode en ions carbonium.

Dans l'acide pur, les *n*-alcanes sont transformés chimiquement (isomérisation, craquage et polymérisation). Les carbocations qui apparaissent sont dus à l'oxydation des alcanes par SO_3 dont le solvant est un donneur fort.

Le comportement chimique des *n*-alcanes en solution dans l'acide fluorosulfurique a été étudié tout particulièrement en milieu superacide dans les mélanges $HSO_3F\text{-}SbF_5$ par Olah et coll. [(1) à (5)] qui ont montré que la protonation des alcanes n'intervenait que dans ces milieux très acides : $H_0 \simeq -18$ d'après Gillespie (6).

Le comportement électrochimique des paraffines a été étudié en milieu basique dans l'acide fluorosulfurique par Pletcher et coll. [(7), (8)] qui, eux, ont conclu (8) que les alcanes sont protonés même en milieu basique ($H_0 \simeq -10$) avant d'être oxydés électrochimiquement.

Ces derniers résultats nous semblant en contradiction avec ceux de Olah et coll. nous ont incités à examiner à nouveau l'influence du pH sur le comportement électrochimique des hydrocarbures saturés en solution dans l'acide fluorosulfurique.

Comportement électrochimique des *n*-alcanes. — *Influence du pH sur l'oxydation du n-hexane.* — Cette étude n'a été effectuée qu'en milieu basique afin d'éliminer les réactions chimiques qui se produisent en milieu acide et qui consomment le produit de départ (5). Les variations de potentiel de demi-vague étant faibles, nous les avons mesurées avec précision en introduisant le système de référence Pérylène + I/Pérylène +II dans la solution d'hydrocarbure elle-même, supprimant ainsi tout potentiel de jonction.

Une courbe intensité-potentiel tracée à une électrode tournante de platine poli dans une solution d'hexane $5{,}8.10^{-3}$ M dans l'acide fluorosulfurique contenant du fluorosulfate (10^{-1} M) présente deux vagues anodiques dont les potentiels de demi-vague ont pour valeurs : + 1,140 et + 1,650 V.

Si on ajoute des quantités croissantes de base $NaSO_3F$ les deux vagues anodiques se déplacent ensemble vers les potentiels négatifs, *voir* tableau I, (vitesse de balayage des potentiels 10 mV/sec).

Tableau I

Concentration $NaSO_3F$ en $M.l^{-1}$	10^{-1}	$4{,}10^{-1}$	$8{,}10^{-1}$	1,3
$E_{1/2}$ première vague en V........	+1,140	+1,110	+1,100	+1,090

Ainsi, contrairement à Pletcher et coll. (8) nous trouvons que l'oxydation électrochimique est facilitée par une augmentation de la basicité du milieu.

Influence du facteur temps. — Pour une concentration donnée de base, il existe une évolution des courbes voltampérométriques en fonction du temps : les vagues anodiques disparaissent progressivement sans que l'évaporation de l'hexane en soit la cause : il apparaît par ailleurs un mélange de carbocations en solution comme le montre la RMN du proton.

Cette évolution en fonction du temps est d'autant plus lente que la concentration en base est plus élevée. (Un abaissement de température produit le même effet.)

Ainsi en milieu fortement basique ($NaSO_3F$ 4 M) aucune évolution notable ne se produit en 24 h. C'est dans un tel milieu que des électrolyses de solution d'hexane ont été conduites : volume de la phase acide 50 ml, volume de la phase organique 15 ml. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

Tableau II

Quantité d'électricité (en coulomb)......	50	200	400	600	1 000	1 500	2 000
Hydrocarbures saturés plus légers (%)...	0	2,2	21	26	40,4	41	41
Méthyl 1 pentane + méthyl 2 pentane (%).			0,6	3	5,1	10,7	11
n-hexane (%)........................	100	97,8	77,5	68,6	47,8	37,7	32,8
Hydrocarbures saturés plus lourds (%)...			0,9	2,4	6,7	10,6	15,2

Potentiel d'électrolyse + 1,50 V; durée de l'électrolyse : 3 h. Il y a donc craquage, puis isomérisation et polymérisation.

Comportement électrochimique des autres hydrocarbures saturés. — Comme Pletcher et coll. ([7]) nous avons constaté que l'oxydation électrochimique d'un hydrocarbure saturé est d'autant plus facile que le nombre d'atomes de carbone est plus élevé.

Comportement chimique des *n*-alcanes dans l'acide fluorosulfurique. — L'évolution en fonction du temps, constatée lors des études électrochimiques des *n*-alcanes nous a incités à étudier en détail le comportement chimique des paraffines dans l'acide fluorosulfurique en milieux neutre et basique, en présence d'un excès d'hydrocarbure; on a donc deux phases, l'une acide et l'autre organique. Dans ces conditions, les réactions qui se produisent sont encore : isomérisation, craquage et polymérisation.

Ces trois réactions ont lieu simultanément, mais la réaction d'isomérisation est particulièrement rapide et prépondérante dans les cas du *n*-pentane et du *n*-hexane.

Ensuite, en fonction du temps, on note que le rapport

$$R = \frac{\%\ \text{d'hydrocarbures saturés plus lourds}}{\%\ \text{d'hydrocarbures saturés plus legers}}$$

tend à être constant.

L'état stationnaire observé correspond au fait que les produits de polymérisation qui apparaissent sont craqués et que les produits de craquage sont polymérisés, *voir* tableau III.

Tableau III

Hydrocarbure	Alcanes plus légers (%)	Alcanes plus lourds (%)	Alcanes non transformés (%)	Produits de départ isomérisés	R
n-butane.................	Traces	9,7	57,0	26	
n-pentane.................	27,0	46,0	1,0	28,0	1,7
n-hexane.................	62,5	19,2	18	12,0	0,31
n-heptane.................	73,0	14,0	13	2,5	0,19
n-dodécane.................	80,0	Traces	20	4,5	0

Conditions expérimentales : acide fluorosulfurique (bidistillé sous pression normale) 50 ml; hydrocarbure : 15 ml; température : +20°C (sauf *n*-butane −10°C).

Il faut noter que les produits de craquage ou de polymérisation sont des paraffines ramifiées.

D'une manière générale, nous avons pu observer que pour les paraffines C_nH_{2n+2} le craquage est négligeable quand $n \leqq 4$ et devient prépondérant quand $n \geqq 12$. Nous avons constaté également que la polymérisation décroît quand n augmente et devient pratiquement nulle quand $n = 12$ [10].

La vitesse de transformation des hydrocarbures dépend du rapport volume phase organique/volume phase acide : plus ce rapport est petit et plus la vitesse de transformation est grande [10].

Enfin, il est possible avec la même phase acide de traiter successivement et un grand nombre de fois des volumes équivalents de *n*-paraffine.

Influence de l'acidité du milieu. — La vitesse de transformation des hydrocarbures dépend aussi de la concentration en base $NaSO_3F$: elle diminue quand cette dernière augmente. Il faut remarquer que le rapport R tend alors à croître avec la basicité, ce qui signifie que la polymérisation est favorisée. Ainsi avec $NaSO_3F$ 2 M, en 4 jours environ, 80 % de l'hexane de départ ont été transformés et R = 0,57.

DISCUSSION DES RÉSULTATS ET CONCLUSION. — 1° *Influence de l'acidité sur l'oxydation électrochimique des n-alcanes.* — Contrairement à Pletcher et coll. [8], nous trouvons que l'oxydation électrochimique des *n*-alcanes est facilitée par une augmentation de la concentration des ions FSO_3^- et que, par conséquent, les paraffines ne sont pas protonées avant d'être oxydées à l'anode.

2° *Comportement chimique des n-alcanes.* — La mise en contact des *n*-paraffines avec l'acide fluorosulfurique crée en solution dans la phase acide des carbocations (de même que l'électrolyse crée des carbocations en solutions). Ces carbocations ne semblent pas dus à une attaque électrophile des hydrocarbures par les protons, attaque suivie d'un départ nucléofuge d'hydrogène, puisque, d'une part nous n'avons jamais mis en évidence de dégagement d'hydrogène et que, d'autre part, la transformation des *n*-alcanes a lieu même en milieu basique ($H_0 \simeq -10$). Enfin et surtout, la chromatographie en phase gazeuse et l'analyse chimique permettent de caractériser des dégagements importants de HF et SO_2 (par ailleurs très solubles dans la phase acide). En outre, la RMN du proton montre au cours du temps un déplacement chimique du proton acide vers les champs faibles dus à la formation d'acide sulfurique.

3° *Conclusion.* — L'oxydation électrochimique des alcanes conduit à la formation de carbocations, espèces responsables des transformations observées : craquage, isomérisation et polymérisation.

Dans le cas où l'acide fluorosulfurique est mis en contact avec un hydrocarbure saturé, l'apparition de carbocations dans la phase acide semble due à une réaction d'oxydation des paraffines par SO_3, SO_3 dont HSO_3F est un donneur fort. Nos résultats sont à rapprocher de ceux de Lukas et coll. [9] qui ont observé la formation de carbocations en faisant réagir SbF_5 sur un alcane.

(*) Séance du 13 mai 1974.

[1] G. A. OLAH et J. LUKAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2227 et 4743.

[2] G. A. OLAH et R. H. SCHLOSBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 2726.

[3] G. A. OLAH, G. KLOPMAN et R. H. SCHLOSBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3261.

[4] G. A. OLAH, *Angew. Chemie. Int.*, Ed. 12, 1973, p. 173.

(5) G. A. Olah, Y. Halpern, J. Shen et Y. K. Mo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 4960.
(6) R. J. Gillespie et T. E. Peel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 5173.
(7) J. Bertram, M. Fleischmann et D. Pletcher, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 349.
(8) J. Bertram, J. P. Coleman, M. Fleischmann et D. Pletcher, *J. C. S. Perkin II*, 1973, p. 374.
(9) J. Lukas, P. A. Kramer et A. P. Kouwenhoven, *Recueil Trav. Chim.*, 92, 1973, p. 44.
(10) M. Herlem, F. Bobilliart et A. Thiebault, Brevet 1258/73.

Laboratoire
de Chimie analytique générale
associé au C. N. R. S.,
E. P. C. I.,
10, *rue Vauquelin*,
75231 *Paris-Cedex* 05.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Sur les complexes formés par le trifluorure de bore avec les aminoxydes, phosphinoxydes et arsinoxydes. Réactions de déplacement mutuel et basicités relatives.* Note (*) de MM. **René Bravo, Marcel Durand, Jean-Pierre Laurent** et **Fernand Gallais**, Membre de l'Académie.

L'étude des systèmes $R'_3M'O.BF_3/R''_3M''O$ (avec M', M" = N, P et As), à l'aide de la spectroscopie de résonance magnétique des noyaux ^{1}H, ^{11}B, ^{19}F et ^{31}P, montre que les composés R_3MO se déplacent mutuellement de leurs complexes avec BF_3 suivant l'ordre $R_3NO \geqq R_3AsO > R_3PO$. Cette évolution de la basicité de l'oxygène donneur vis-à-vis de BF_3 ne peut trouver son origine que dans les modifications que subit la liaison M.O suivant la nature de l'élément M.

L'étude des propriétés magnétooptiques (1) et des paramètres caractérisant les spectres de résonance nucléaire (^{1}H, ^{11}B, ^{19}F et, éventuellement, ^{31}P) (2) met en évidence le caractère particulier des complexes d'addition $R_3MO.BF_3$ (M = N, P ou As) au regard des autres types de composés ($R_2O.BF_3$, $R_2CO.BF_3$...) renfermant une liaison de coordination $O \rightarrow B$. Ces singularités de comportement doivent trouver leur origine dans le caractère ambivalent de l'atome d'oxygène qui, en même temps qu'il joue le rôle de donneur vis-à-vis du trifluorure de bore joue celui d'accepteur à l'égard de l'amine, de la phosphine ou de l'arsine. Le problème de la basicité au sens de Lewis de ces composés oxo a d'ailleurs déjà fait l'objet de plusieurs séries de travaux [*cf.* par exemple les références (3), (4) et (5)] mais pratiquement aucun auteur ne s'est intéressé à la basicité manifestée par ces composés à l'égard de BF_3.

L'extrême rareté, sinon l'absence de données thermodynamiques nous a amenés à étudier les réactions de déplacement

$$R'_3M'O.BF_3+R''_3M''O \rightleftarrows R''_3M''O.BF_3+R'_3M'O$$

qui, dans certaines limites, sont susceptibles de conduire à une échelle de basicités relatives. Certes le classement ainsi obtenu est fondé sur des différences d'énergie libre plutôt que sur des différences d'enthalpie mais on admet que si les molécules $R'_3M'O$ et $R''_3M''O$ présentent des structures voisines, les différences d'entropie accompagnant leur addition sur un acide de Lewis donné (ici BF_3) sont très voisines. Dans ces conditions, l'échelle obtenue est qualitativement semblable à celle qui découlerait de mesures enthalpiques.

Nous avons envisagé les trois systèmes suivants :

(*a*) $R'_3NO/R''_3PO.BF_3$ et (*a'*) $R'_3PO/R''_3NO.BF_3$,

(*b*) $R'_3NO/R''_3AsO.BF_3$ et (*b'*) $R'_3AsO/R''_3NO.BF_3$,

(*c*) $R'_3AsO/R''_3PO.BF_3$ et (*c'*) $R'_3PO/R''_3AsO.BF_3$

(avec R', R" = CH_3, C_2H_5, C_3H_7). Leur étude à l'équilibre a été effectuée à l'aide de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, les spectres des différentes espèces isolées étant connus par ailleurs (2). Les difficultés rencontrées proviennent de la faible solubilité des termes légers $(CH_3)_3MO.BF_3$, de la multiplicité et du recouvrement des signaux de résonance protonique pour les termes supérieurs (R', R" > CH_3) et, d'une façon plus générale, des possibilités d'échange chimique entre les formes libre et complexée des bases R_3MO (2).

La possibilité d'avoir recours à la résonance de plusieurs noyaux (^1H, ^{11}B, ^{19}F et éventuellement ^{31}P) pour caractériser la composition de chaque système à l'équilibre permet cependant de lever toute ambiguïté. D'ailleurs, deux systèmes [(*a*), (*a'*) et (*c*), (*c'*)] se trouvent dans une situation favorable : la réaction de déplacement est totale dans le cas (*a*) ou (*c*) et nulle dans le cas inverse (*a'*) ou (*c'*). Enfin au niveau du système (*b*), (*b'*), qui est le siège d'une réaction équilibrée, l'absence d'échange chimique entre les formes libre et complexée des oxydes d'arsines à la température ambiante permet de distinguer ces deux formes et d'évaluer leur importance respective. En définitive il est possible de conclure et de retenir l'ordre de déplacement :

$$R_3NO \geqq R_3AsO > R_3PO.$$

Il est remarquable de constater que cette échelle est conforme (au moins qualitativement) à celle caractérisant la basicité des composés R_3MO vis-à-vis de divers composés métalliques [(4), (6)]. On pourrait relever en second lieu la similitude existant avec l'aptitude à la complexation par l'iode (3) et à la protonation [(5), (7)] et utiliser ces rapprochements pour préciser les relations existant entre les différents aspects du concept de basicité. Quoi qu'il en soit la concordance entre les diverses échelles conduit à penser que l'estimation de la basicité des composés R_3MO est significative. Pour ce qui nous concerne actuellement, nous nous bornerons à souligner la place attribuée aux oxydes de phosphines.

Pour comprendre leur classement en queue de liste on ne peut invoquer que l'évolution du caractère ionique partiel et de la multiplicité de la liaison M.O. Les variations de caractère ionique partiel, prévisibles à partir des électronégativités des éléments M ($x_N = 3{,}0$, $x_P = 2{,}1$ et $x_{As} = 2{,}0$) (8), devraient conférer aux oxydes de phosphines et d'arsines des basicités très comparables et supérieures à celles des oxydes d'amines, les capacités de donneur de l'oxygène vis-à-vis de BF_3 étant d'autant plus limitées qu'il est déjà lié à un élément (As, P ou N) plus électronégatif. L'ordre observé ne peut donc être justifié que par l'intervention d'un deuxième facteur : la multiplicité de la liaison M.O qui augmenterait dans l'ordre N < As < P. Cette séquence est d'ailleurs conforme à ce que l'on admet généralement pour l'aptitude des éléments considérés à donner lieu à des liaisons de rétrocoordination avec l'oxygène; cette aptitude, nulle pour l'azote et très faible pour l'arsenic, ne serait susceptible d'acquérir une certaine importance qu'au niveau du phosphore.

(*) Séance du 20 mai 1974.
(1) R. Bravo, M. Durand, J.-P. Laurent et F. Gallais, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 37.
(2) R. Bravo, M. Durand et J.-P. Laurent, *Org. Magnetic Res.*, 5, 1973, p. 357.
(3) F. L. Kolar, R. A. Zingaro et K. Irgolic, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 2981.
(4) F. Schindler et H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 3655.
(5) D. Hadzi, C. Klofutar et S. Oblak, *J. Chem. Soc.*, (A), 1968, p. 905.
(6) A. M. Brodie, J. E. Douglas et C. J. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, (A), 1969, p. 1931.
(7) P. Nylén, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 246, 1941, p. 227.
(8) W. Gordy et W. J. Orville Thomas, *J. Chem. Phys.*, 24, 1956, p. 439.

M. D., J.-P. L. et F. G. :
Laboratoire de Chimie de Coordination du C. N. R. S.,
B. P. n° 4142,
31030 *Toulouse-Cedex;*

R. B. :
Centre Universitaire Antilles-Guyanne,
Fort-de-France,
Martinique.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de* $Li_{0,5}Ga_{2,5}O_4$ *par trempe et spectrométrie infrarouge.*

Note (*) de MM. **Jean Lopitaux, Michel Lenglet, Jean-Claude Tellier** et **Maurice Lensen**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le gallate de lithium $Li_{0,5}Ga_{2,5}O_4$ présente aux températures inférieures à 1 100°C un ordre 1-3 en sites octaédriques (groupe d'espace P 4_3 3 2). La trempe à l'azote liquide ne permet pas d'atteindre la forme spinelle de haute température du composé stœchiométrique mais peut conduire à l'obtention de phases spinelles non stœchiométriques ou aux mélanges de telles phases et degallate ordonné. Le recuit à 1 000°C de ces phases non stœchiométriques provoque leur décomposition en β Ga_2O_3 et gallate de lithium ordonné stœchiométrique. L'analyse par spectrométrie infrarouge confirme les résultats de trempe.

Hahn et Theune ([1]) signalent l'existence du gallate de lithium et lui attribuent la structure spinelle inverse. Joubert ([2]) montre au moyen de la diffraction X que ce composé existe sous deux formes allotropiques : une forme ordonnée (groupe d'espace P 4_3 3 2), une forme désordonnée de type spinelle (groupe d'espace F *d* 3 *m*). La température de la transition ordre-désordre déterminée par ATD est 1 140°C. Cet auteur précise que la forme désordonnée est trempable : le lithium reste en B. L'étude de l'ordre 1-3 sur les sites octaédriques a fait l'objet de plusieurs études par spectrométrie infrarouge [([3]) à ([5])]. Signalons enfin un article récent dans lequel Datta ([6]) mentionne l'impossibilité de tremper la forme désordonnée et étudie la transition ordre-désordre par diffraction X à haute température.

Nous avons tenté de mettre en évidence l'influence de la transformation ordre-désordre sur le spectre infrarouge du gallate de lithium.

Le gallate de lithium est préparé par réaction à l'état solide entre l'oxyde de gallium Ga_2O_3 et le carbonate de lithium. Les mélanges intimement broyés sont calcinés en nacelle de platine à 750°C d'abord puis portés progressivement à 1 000°C. A l'issue du dernier recuit les échantillons subissent un refroidissement lent à la vitesse de 10°C/h. Différentes méthodes de trempe ont été adoptées : trempe à l'eau ou trempe à l'azote liquide dans les conditions suivantes. L'échantillon mis dans un microcreuset ou dans un sachet en platine est chauffé dans un four vertical. La chute directe dans du méthyl-2-butane refroidi à la température de l'azote liquide accroît la vitesse de trempe. En effet, par rapport aux trempes à l'azote liquide nous évitons dans une certaine mesure la formation autour du creuset d'une gaine gazeuse qui nuit aux échanges thermiques : le milieu de trempe est un liquide pâteux (température d'ébullition du méthyl-2-butane : 28°C). Dans certains cas nous avons fait tomber l'échantillon sur une plaque de cuivre plongée dans le milieu précédemment décrit ce qui ajoute un contact métal-métal.

Tous les essais de trempe à l'eau à partir de températures comprises entre 1 200 et 1 500°C ont échoué. Par contre les trempes à la température de l'azote liquide ont conduit à des résultats variables suivant l'état de l'échantillon. La trempe d'échantillons introduits en sachets de platine et maintenus pendant des temps variant de 10 mn à 4 h, à différentes températures comprises entre 1 300 et 1 700°C n'a pas permis d'atteindre la forme désordonnée du gallate de lithium. Tout au plus, peut-on noter dans certains cas

une atténuation sensible de l'intensité des raies de surstructure. La trempe d'échantillons à l'état extrêmement divisé peut conduire à la structure spinelle (paramètre compris entre 8, 209 et 8, 211 Å). La poudre est devenue grise.

Le changement de teinte semble indiquer que ces produits sont en fait des phases spinelles non stœchiométriques. Nous avons effectué des recuits de durée variable (de

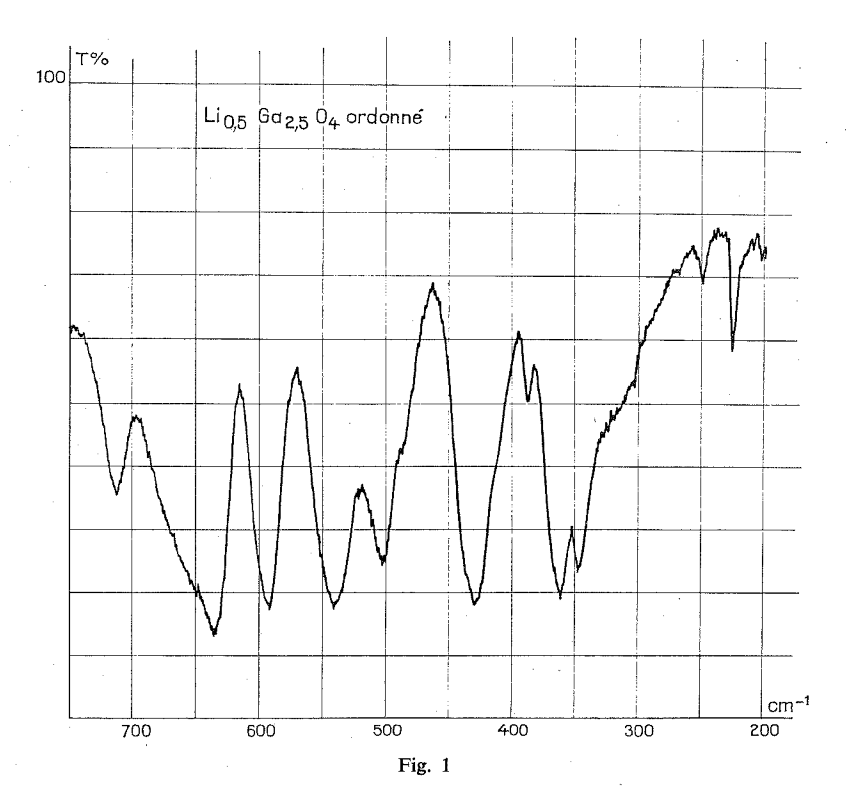


Fig. 1

quelques heures à trois jours). Les produits redeviennent blancs. Le recuit entraîne la décomposition de ces phases spinelles en gallate de lithium stœchiométrique ordonné de paramètre 8, 203 Å et en oxyde de gallium β Ga_2O_3 identifié sur les diagrammes de diffraction X obtenus au moyen d'une chambre « Guinier-de-Wolff » par les trois raies les plus intenses : (200); (111); (12$\bar{2}$) (215). L'excès d'oxyde est inférieur à 5 %.

Précisons enfin, que nous avons pu séparer en deux parties, l'une gris-foncé, l'autre blanchâtre, un échantillon contenu dans un sachet de platine; la fraction fortement teintée présente un diagramme de type spinelle, la seconde est caractérisée par un diagramme comprenant les réflexions de la phase spinelle et celles relatives à la surstructure. Ces échantillons sont donc probablement un mélange de deux phases : d'une part, une phase spinelle non stœchiométrique, d'autre part, du gallate de lithium stœchiométrique ordonné.

Ces essais de trempe confirment les conclusions de Datta ([6]). La forme haute température du gallate de lithium ne peut être atteinte par trempe en raison de la rapidité de

la transformation ordre-désordre. La trempe peut conduire à l'obtention de phases spinelles non stœchiométriques ou à des mélanges de telles phases et de gallate stœchiométrique ordonné.

Les figures 1 et 2 présentent les spectres infrarouges du gallate de lithium ordonné et de la phase spinelle non stœchiométrique de paramètre 8,211 Å obtenue par trempe

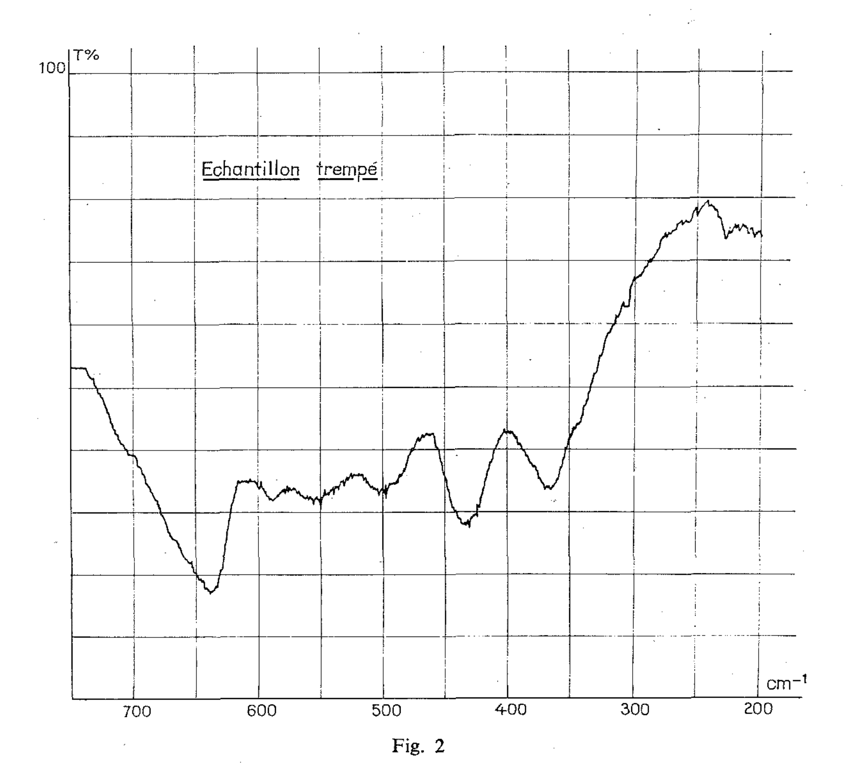


Fig. 2

à partir de 1 350°C. L'influence de la destruction de l'ordre par la trempe entraîne pour le spectre infrarouge du gallate de lithium une évolution analogue à celle observée dans le cas du ferrite [(7) à (9)]. L'introduction d'ions Cu^{2+} dans le gallate de lithium (10) modifie le spectre sensiblement de la même façon. Le spectre infrarouge du même échantillon après recuit à 1 000°C est identique à celui du gallate de lithium ordonné : la seule modification est une absorption un peu plus élevée à 460 cm^{-1}. Le développement de cette étude est actuellement en cours. Il est en effet nécessaire de préciser les conditions et la température de décomposition du gallate de lithium par diffraction X à haute température.

(*) Séance du 22 avril 1974.

(1) H. Hahn et U. Theune, *Naturwiss.*, 44, 1957, p. 32.
(2) J.-C. Joubert, *Thèse*, Grenoble, 1965.
(3) P. Tarte, *Acad. Roy. Belg.*, Classe Sci. Mem., collection in 8, 35, 1, 1965, p. 260.
(4) V. A. Kolesova, *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., 4, 1966, p. 669.

([5]) B. A. DE ANGELIS et W. B. WHITE, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 45, 1966, p. 383.
([6]) R. K. DATTA, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 54, 1971, p. 297.
([7]) P. TARTE et R. COLLONGUES, *Ann. Chim.*, 9, 1964, p. 135.
([8]) I. I. VISHNEVSKII, B. G. ALAPIN, S. V. LISAK et V. N. SKRIPAK, *Soviet Phys. Crystal.*, 13, 1969, p. 940.
([9]) J. LOPITAUX, J. FOCT, J.-C. TELLIER et M. LENGLET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2624.
([10]) J. LOPITAUX, J.-C. TELLIER et M. LENGLET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2909.

J. L. et M. L. :
I. N. S. C. I. R.,
B. P. n° 8,
76130 *Mont-Saint-Aignan;*

J. C. T. et M. L. :
Laboratoire de Travaux pratiques
de Chimie minérale,
Université de Paris VI,
8, *rue Cuvier,*
75005 *Paris.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les cristaux de borure de cuivre.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Piton**, **Guy Vuillard** et **Torsten Lundström**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les cristaux de borure de cuivre montrent une composition qui varie avec la température de cristallisation, elle dépend du degré d'occupation des lacunes. Le calcul des intensités de diffraction des rayons X peut rendre compte des modifications les plus importantes du spectre Debye-Scherrer. Une augmentation de l'occupation au-dessus de la température eutectique s'explique par une solubilité rétrograde.

Les alliages cuivre-bore ont fait l'objet de publications et de brevets [([1]) à ([4])] relativement récents.

En 1954, Lihl et Feischl ([2]) ont décrit des cristaux à contour polygonal, légers, rassemblés dans la peau des régules d'alliages hyper-eutectique. Ces cristaux sont très durs et inattaquables par HNO_3 dilué 1 : 4, pourtant Lihl préfère les séparer par dissolution électrolytique du cuivre. Trois lots de cristaux séparés sont soumis à l'analyse chimique et la formule CuB_{22} est attribuée à ce « borure de cuivre ». Les spectres X n'ont permis d'identifier aucune forme connue de bore ou de borure.

Un travail de Wald et Stormont ([3]), sur des alliages Cu-B obtenus par fusion Haute Fréquence (H. F.), conduit par métallographie et rayons X à voir, côte à côte, des cristaux α et β rhomboédrique et même de bore tétragonal.

Rexer et Petzow ([4]) ont fait en 1970, une revue des travaux précédents. Ils expliquent que l'équilibre physico-chimique entre phases est extrêmement difficile à réaliser dans le système Cu-B et, par suite, la composition eutectique n'est pas connue avec précision. Ils affirment que la phase « borure », qui se sépare du cuivre au refroidissement, est une solution solide du cristal β rhomboédrique décrit par Hoard et coll. ([5]). La composition, déterminée à partir de la masse volumique 2,57 $g.ml^{-1}$ et des paramètres $a_{Hex} = 11,08$ Å; $c_{Hex} = 24,11$ Å est environ $Cu\text{-}B_{35}$.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — Les alliages ici considérés sont préparés avec du bore cristallisé très pur (soit Cooper 99,7 %, soit Wacker-Chemie 99,9995 %, tous deux caractérisés par un diagramme X conforme à la fiche ASTM 11-618) et de cuivre à 99,9 %. Un mélange de poudres comprimé en pastilles est chauffé, par induction H.F., dans un creuset en nitrure de bore sous une atmosphère d'argon. Maintenu 40 mn à 1 300, 1 500 ou 1 700°C l'échantillon est ensuite trempé par refroidissement relativement rapide : le chauffage H.F. est arrêté, le courant d'argon est accéléré.

L'étude par analyse thermique différentielle (ATD) n'a donné qu'un résultat certain : le palier de solidification le plus bas est situé à 1010 ± 1°C. La métallographie et l'ATD semblent placer l'eutectique entre 18 et 19 at. % de bore.

Nous avons particulièrement étudié les cristaux de « borure ». Les cristaux sont séparés de l'alliage par attaque chimique (HNO_3 1 : 4) et par électrolyse. Contrairement à Lihl ([2]) nous constatons que les cristaux séparés chimiquement sont moins abîmés que les dépôts électrolytiques.

La planche montre des cristaux de « borure de cuivre » extraits par HNO_3,

EXPLICATION DE LA PLANCHE

Micrographie au microscope électronique à balayage du BRGM à Orléans de cristaux de borure de cuivre extraits, par attaque HNO_3 1 : 4, d'un alliage à 15 % (en poids) de bore.

ÉTUDE DES CRISTAUX DE BORURE DE CUIVRE. — Nous avons obtenu de nombreux spectres X Debye-Scherrer avec des cristaux extraits d'alliages différents. Les raies de diffraction ont pu être indexées en utilisant le diagramme de poudre du bore β rhomboédrique proposé par Hoard et Newkirk [6]. Toutefois, en dehors du déplacement des raies dû à la dilatation du réseau, la finesse du spectre met en évidence les importantes modifications suivantes : la raie principale (104) a disparu complètement, les raies (021) (024) (303) et (125) sont très affaiblies, par contre les raies (001) (116) et (107) qui ne figurent pas sur la fiche ASTM ont ici des intensités notables.

En confrontant ces résultats avec les diagrammes X de ses propres alliages, fondus à l'arc, auquels il attribue la formule CuB_{28}, Lundström a pu vérifier ces modifications.

A l'Université d'Uppsala, Lunström a calculé les intensités de diffraction pour des compositions CuB_{24}, CuB_{26}, CuB_{28} et CuB_{32} en plaçant quatre atomes de cuivre suivant trois fractions d'occupation voisines de celles observées dans l'étude d'un cristal unique de borure de cuivre CuB_{28}.

Les intensités calculées vérifient, dans le cas CuB_{28} justement, avec une bonne approximation les modifications d'intensités de raies observées expérimentalement. Ce qui confirme que le borure de cuivre est une solution solide d'insertion dans la maille β rhomboédrique.

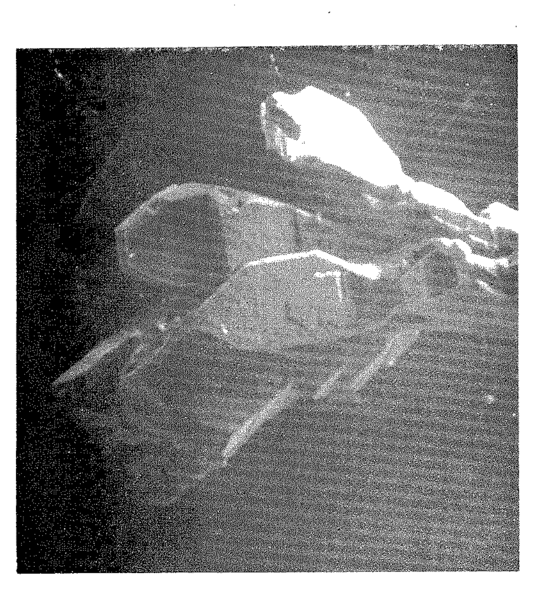
En comparant les dosages à la microsonde électronique, nous trouvons que les cristaux préparés à 1 700°C ont la composition $CuB_{26,4}$, à 1 500°C la composition $CuB_{27,8}$ et à 1 300°C la composition $CuB_{30,5}$. On peut dire que cette augmentation de la concentration en cuivre au-dessus de la température eutectique implique une solubilité rétrograde.

(*) Séance du 13 mai 1974.

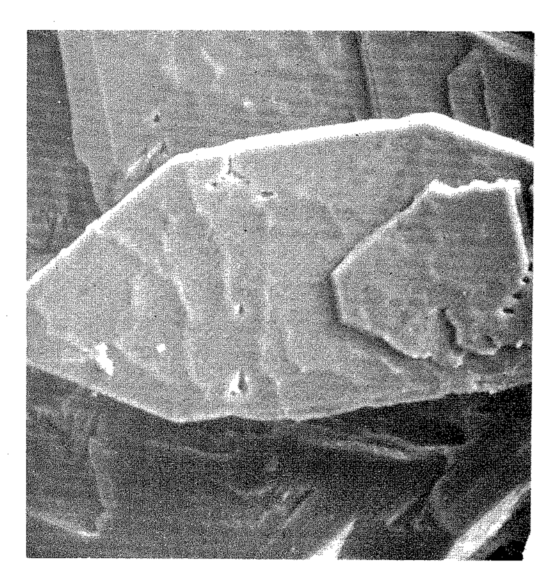
(1) H. SILLIMAN, *A. P.*, 2, n° 195, 1943, p. 433.
(2) F. LIHL et O. FEISCHL, *Metall.*, 8, 1954, p. 11.
(3) F. WALD et R. W. STORMONT, *J. Less-Common Metals*, 9, 1965, p. 423.
(4) J. REXER et G. PETZOW, *Metall.*, 24, 1970, (10), p. 1083.
(5) J. L. HOARD, D. B. SULLENGER, C. H. L. KENNARD et R. E. HUGHES, *J. Solid State Chem.*, 1, 1970, p. 268.
(6) J. L. HOARD et A. E. NEWKIRK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1959, p. 70.

J.-P. P. et G. V. :
Faculté des Sciences
et Centre de Recherche sur la Chimie de la Combustion
et des Hautes Températures,
C. N. R. S.,
45045 *Orléans-Cedex;*

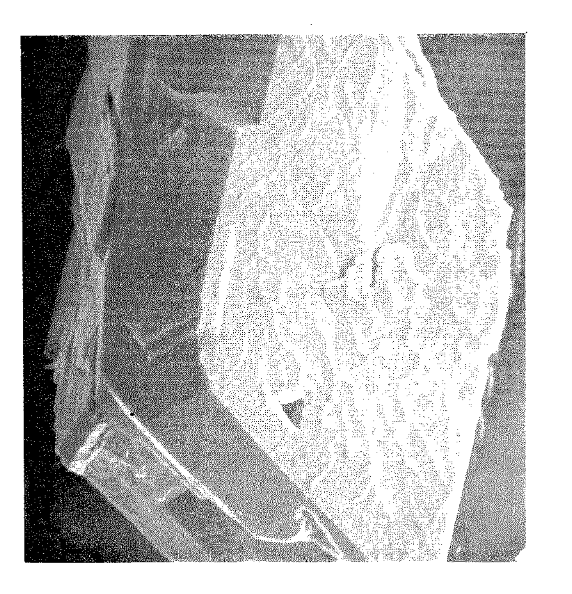
T. L. : *Uppsala University,*
Institute of Chemistry,
Suède.



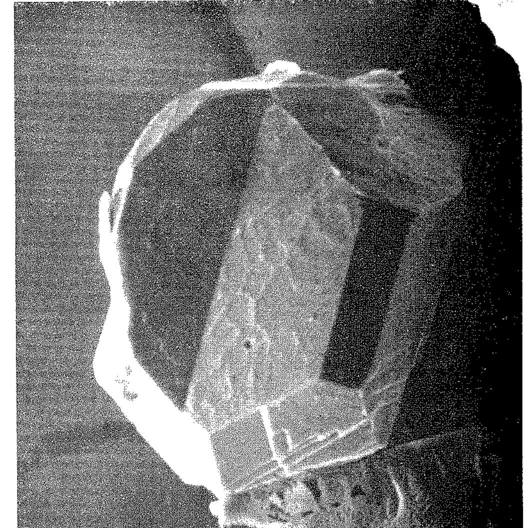
G × 100



G × 300



G × 300



G × 300

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système binaire* $TlPO_3$-$Cu(PO_3)_2$.

Note (*) de Mlle **Marguerite Laügt**, transmise par M. Louis Néel.

Une nouvelle étude du diagramme d'équilibre $TlPO_3$-$Cu(PO_3)_2$ a permis de mettre en évidence l'existence d'un composé de formule $Cu_3Tl_2P_8O_{24}$, triclinique.

Les paramètres de maille ont pour valeurs :

$a = 9{,}862$ Å, $b = 7{,}922$ Å, $c = 7{,}273$ Å,

$\alpha = 81{,}62°$ $\beta = 110{,}43°$ $\gamma = 109{,}88°$

Le groupe spatial est $P\bar{1}$. Ce sel est un octamétaphosphate.

DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE $TlPO_3$-$Cu(PO_3)_2$. — Ce diagramme d'équilibre avait été étudié en 1968 par M. Laügt, M. Scory et A. Durif (1). Une nouvelle détermination a été effectuée par la méthode de micro-analyse thermique différentielle en montée de température, ce qui a montré que lors de la première investigation, les échantillons n'étaient pas en équilibre.

Lors de la première étude, les échantillons étaient des mélanges de $TlPO_3$ et de $Cu_2P_4O_{12}$ préalablement calcinés à 320°C dans la zone riche en thallium, à 500°C dans la zone riche en cuivre.

Pour la nouvelle détermination du diagramme d'équilibre, nous avons utilisé des échantillons préalablement fondus et recristallisés à 300 °C pendant 2 jours au moins, après broyage du verre obtenu par refroidissement rapide du liquide.

Cela a permis d'observer les paliers de décomposition des deux composés définis qui apparaissent dans le diagramme :

. $CuTl(PO_3)_3$ se décompose à 598°C;

. $Cu_3Tl_2(PO_3)_8$ se décompose à 636 °C.

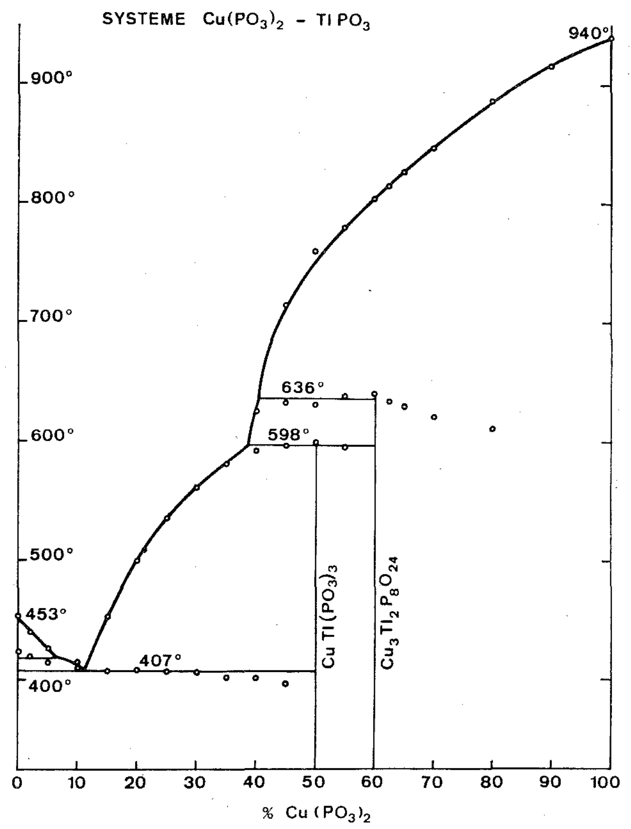
Le palier qui avait été observé à 560°C au cours de la première étude correspond à la réaction de formation de $CuTl(PO_3)_3$ à partir de $2\,TlPO_3 + Cu_2P_4O_{12}$. Préparé de cette manière, le composé n'est pas assez bien cristallisé pour que l'on puisse observer sa décomposition à 598°C, ni celle de $Cu_3Tl_2(PO_3)_8$, au cours de la même montée en température.

Le sel $Cu_3Tl_2(PO_3)_8$ ne se forme que très difficilement de cette façon. Dans la zone renfermant plus de 60 % de cuivre, on observe la formation d'un mélange de $CuTl(PO_3)_3$ et de $Cu_2P_4O_{12}$, avec parfois quelques traces de $Cu_3Tl_2(PO_3)_8$, lorsqu'on prépare les échantillons par fusion et recristallisation du mélange de $Cu_2P_4O_{12}$ et $TlPO_3$.

Les températures qui ont été portées sur le diagramme, pour les différentes compositions de cette zone, ont été observées sur des échantillons préparés par mélange de $Cu_2P_4O_{12}$ et de $Cu_3Tl_2(PO_3)_8$, suivi d'une homogénéisation par broyage prolongé. On observe que la température de décomposition de $Cu_3Tl_2(PO_3)_8$ décroit quand la teneur en cuivre des échantillons augmente, et que le pic correspondant s'élargit considérablement : à 90 %, le phénomène est toujours observable, mais s'étale de 590° à 635°C.

PRÉPARATION DE $Cu_3Tl_2(PO_3)_8$. — $Cu_3Tl_2(PO_3)_8$ a été obtenu pur de la façon suivante : on porte à 300°C pendant 2 h le mélange : $2\,CuCO_3$, $Cu(OH)_2 + Tl_2CO_3 + 8\,(NH_4)_2HPO_4$, puis on le calcine à 900°C pendant 18 h. Le liquide est alors refroidi rapidement. Le verre obtenu, finement broyé, est recuit à 300°C pendant une nuit ou plus.

L'analyse chromatographique de ce sel sur couche mince de cellulose, donne les mêmes résultats que pour $Cu_3Cs_2(PO_3)_8$ et $Cu_3Rb_2(PO_3)_8$ [(2), (3)] : on observe deux taches : l'une correspond à un polyphosphate à longues chaines, et peut s'interpréter comme provenant de traces de $CuTl(PO_3)_3$, l'autre est plus intense et correspond à un octamétaphosphate.



ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $Cu_3Tl_2(PO_3)_8$. — $Cu_3Tl_2(PO_3)_8$ est triclinique. Son étude cristallographique a été effectuée sur poudre d'après un diagramme réalisé sur « Philips Norelco » à la longueur d'onde du cuivre, par comparaison avec les résultats précédemment obtenus pour l'octamétaphosphate $Cu_3(NH_4)_2P_8O_{24}$ dont la structure cristalline a été déterminée récemment (4).

L'analogie de mailles entre

$Cu_3Tl_2(PO_3)_8$, $Cu_3Cs_2P_8O_{24}$, $Cu_3Rb_2P_8O_{24}$ et $Cu_3(NH_4)_2P_8O_{24}$,

jointe à la similitude des résultats de l'analyse chromatographique, suffit pour que l'on puisse affirmer l'isotypie de tous ces sels. La formule doit donc s'écrire $Cu_3Tl_2P_8O_{24}$.

Les paramètres de maille de ce sel ont pour valeurs :

$a = 9,862\,(2)$ Å, $b = 7,922\,(2)$ Å, $c = 7,273\,(2)$ Å,
$\alpha = 81,62\,(3)°$, $\beta = 110,43\,(3)°$, $\gamma = 109,88\,(3)°$,
$V = 500,5\,(4)$ Å^3, $d_x = 4,086\,(3)$, $Z = 1$,
Groupe spatial $P\bar{1}$.

TABLEAU I

$h\,k\,l$	d_{obs}	d_{cal}	I_{obs}
1 0 0	8,779	8,780	46
0 1 0	7,449	7,446	15
1 $\bar{1}$ 0	6,811	6,825	11
0 0 1		6,812	
$\bar{1}$ 0 1	6,487	6,488	5
$\bar{1}$ 1 1	5,672	5,676	11
0 1 1	5,102	5,105	6
1 1 0	–	4,966	–
0 $\bar{1}$ 1	4,946	4,951	42
1 0 1	4,700	4,699	6
$\bar{2}$ 1 1	4,484	4,488	17
2 $\bar{1}$ 0	4,433	4,435	52
2 0 0	–	4,390	–
$\bar{2}$ 0 1	–	4,389	–
1 1 $\bar{1}$	4,359	4,362	100
1 $\bar{1}$ 1	4,260	4,264	9
1 $\bar{2}$ 0	3,891	3,892	14
1 1 1	3,735	3,736	19
0 2 0	–	3,723	–
$\bar{1}$ 2 1	3,667	3,666	15
$\bar{1}$ 0 2	3,587	3,589	36
$\bar{2}$ 2 1	4,461	3,461	36
$\bar{1}$ 1 2	–	3,456	–
2 $\bar{2}$ 0	–	3,413	–
0 0 2	3,405	3,406	44
2 1 0	3,351	3,352	19
2 1 $\bar{1}$	3,326	3,329	48
0 2 1	3,306	3,310	98
$\bar{2}$ 1 2		3,305	
$\bar{3}$ 1 1	–	3,258	–
2 0 1	–	3,245	–
$\bar{2}$ 0 2	3,243	3,244	85
2 1 1	–	3,242	–
0 $\bar{2}$ 1	3,228	3,225	46
1 $\bar{2}$ 1	–	3,150	–
0 1 2	3,134	3,134	36
1 2 0	3,096	3,098	24
$\bar{3}$ 0 1	3,071	3,071	56
3 $\bar{1}$ 0		3,069	
0 $\bar{1}$ 2	–	3,062	–
1 1 $\bar{2}$	–	3,048	–
3 0 0	2,926	2,927	15
1 2 $\bar{1}$	–	2,918	–
$\bar{3}$ 2 1	2,902	2,905	20
1 0 2	2,879	2,878	25
$\bar{2}$ 2 2	2,838	2,838	40
$\bar{3}$ 1 2	–	2,825	–
$\bar{1}$ 2 2	2,818	2,819	15
2 1 1	–	2,764	–
2 $\bar{2}$ 1	–	2,759	–
1 $\bar{1}$ 2	2,756	2,756	45
3 $\bar{2}$ 0		2,756	
1 2 1	2,733	2,731	29
2 1 $\bar{2}$	–	2,726	–
$\bar{3}$ 0 2	2,689	2,688	3
1 1 2	–	2,618	–
1 $\bar{3}$ 0	2,611	2,611	20
$\bar{3}$ 2 2	–	2,596	–
$\bar{2}$ 3 1	–	2,554	–
0 2 2	–	2,552	–
$\bar{1}$ 3 1	2,549	2,550	30
3 1 $\bar{1}$		2,549	
2 $\bar{3}$ 0	2,522	2,524	16
3 $\bar{1}$ 1	2,490	2,491	6
2 2 0	–	2,483	–
0 3 0	–	2,482	–
0 $\bar{2}$ 2	2,475	2,475	19
3 1 0		2,474	
2 2 $\bar{1}$	2,465	2,464	12
$\bar{4}$ 1 1		2,464	
3 0 1	2,423	2,421	11
1 2 $\bar{2}$	2,401	2,399	15
$\bar{1}$ 0 3	–	2,393	–
$\bar{2}$ 1 3	–	2,380	–
1 $\bar{2}$ 2	2,365	2,366	9
$\bar{3}$ 3 1		2,365	
$\bar{4}$ 2 1	2,361	2,361	11
$\bar{1}$ 1 3	–	2,360	–
0 3 1	–	2,355	–
2 0 2	2,350	2,350	11
$\bar{2}$ 0 3	–	2,349	–
2 $\bar{1}$ 2	–	2,341	–
1 $\bar{3}$ 1	–	2,340	–
$\bar{4}$ 1 2	2,324	2,325	11
$\bar{4}$ 0 1	2,318	2,318	13
4 $\bar{1}$ 0	2,309	2,310	16
3 1 $\bar{2}$		2,310	
0 $\bar{3}$ 1		2,309	
3 $\bar{2}$ 1	–	2,307	–
$\bar{2}$ 3 2	–	2,277	–
3 $\bar{3}$ 0	–	2,275	–
0 0 3	2,270	2,271	5
$\bar{4}$ 2 2	–	2,244	–
$\bar{3}$ 1 3	–	2,238	–
2 2 1	–	2,220	–
4 $\bar{2}$ 0	–	2,218	–
2 $\bar{3}$ 1	2,217	2,216	16
1 3 0	–	2,214	–
$\bar{1}$ 3 2	–	2,214	–
1 1 $\bar{3}$	–	2,204	–
1 2 2	2,197	2,197	14
$\bar{3}$ 3 2	–	2,195	–
4 0 0	–	2,195	–
$\bar{4}$ 0 2	–	2,195	–
$\bar{2}$ 2 3	–	2,193	–
0 1 3	2,191	2,191	9
2 2 $\bar{2}$	–	2,181	–
$\bar{3}$ 0 3	2,163	2,163	14
0 $\bar{1}$ 3	2,154	2,154	15
2 1 2	–	2,152	–
3 1 1	–	2,151	–
1 3 $\bar{1}$	–	2,140	–
2 $\bar{2}$ 2	2,131	2,132	9
$\bar{1}$ 2 3		2,130	
$\bar{3}$ 2 3	–	2,125	–
2 1 $\bar{3}$	2,122	2,122	14
$\bar{4}$ 3 1	2,084	2,084	5
1 3 1	–	2,073	–
3 2 $\bar{1}$	2,049	2,050	3
1 0 3	–	2,045	–
0 3 2	–	2,036	–
4 1 $\bar{1}$	–	2,027	–
3 2 0	2,016	2,015	4
$\bar{4}$ 3 2	–	2,007	–
$\bar{4}$ 1 3	–	2,006	–
3 $\bar{3}$ 1	–	1,9974	–
1 $\bar{1}$ 3	1,9956	1,9948	11
4 $\bar{1}$ 1	–	1,9872	–
4 $\bar{3}$ 0	–	1,9789	–
0 $\bar{3}$ 2	–	1,9772	–
0 2 3	1,9649	1,9657	14
$\bar{2}$ 4 1	–	1,9638	–
3 $\bar{1}$ 2	–	1,9636	–
$\bar{4}$ 2 3	1,9593	1,9580	13
$\bar{5}$ 1 1	–	1,9569	–
1 $\bar{3}$ 2	–	1,9549	–
1 1 3	1,9489	1,9494	9
1 $\bar{4}$ 0		1,9485	
4 1 0	–	1,9471	–
3 1 $\bar{3}$	–	1,9459	–
2 $\bar{4}$ 0	–	1,9458	–
4 1 $\bar{2}$	–	1,9380	–
$\bar{5}$ 2 1	–	1,9378	–
3 0 2	1,9333	1,9334	8
$\bar{1}$ 4 1	–	1,9269	–
4 $\bar{2}$ 1	–	1,9232	–
$\bar{5}$ 1 2	–	1,9219	–
2 3 0	–	1,9192	–
4 0 1	–	1,9169	–
$\bar{4}$ 0 3	1,9160	1,9163	25
3 2 $\bar{2}$	–	1,9153	–
1 2 $\bar{3}$	–	1,9135	–
0 $\bar{2}$ 3	1,9122	1,9127	19

TABLEAU II

	$Cu_3Tl_2P_8O_{24}$	$Cu_3Rb_2P_8O_{24}$	$Cu_3(NH_4)_2P_8O_{24}$	$Cu_3Cs_2P_8O_{24}$
a	9,862 ± 0,002 Å	9,797 ± 0,004 Å	9,846 ± 0,002 Å	9,913 ± 0,002 Å
b	7,922 ± 0,002 Å	8,035 ± 0,003 Å	7,962 ± 0,002 Å	7,998 ± 0,001 Å
c	7,273 ± 0,002 Å	7,256 ± 0,003 Å	7,261 ± 0,002 Å	7,298 ± 0,001 Å
α	81,62 ± 0,03°	80,93 ± 0,03°	80,98 ± 0,03°	81,55 ± 0,02°
β	110,43 ± 0,03°	110,35 ± 0,03°	110,79 ± 0,03°	109,20 ± 0,02°
γ	109,88 ± 0,03°	110,48 ± 0,03°	110,61 ± 0,03°	109,14 ± 0,02°
V	500,5 ± 0,4 Å³	511,3 ± 0,6 Å³	497,8 ± 0,4 Å³	515,7 ± 0,3 Å³
d_x	4,086 ± 0,003	3,292 ± 0,004	2,857 ± 0,003	3,505 ± 0,003
Z	1	1	1	1
Groupe spatial	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$

Le tableau I donne le dépouillement du diagramme de poudre de $Cu_3Tl_2P_8O_{24}$. Les intensités indiquées sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu.

(*) Séance du 22 avril 1974.

(1) M. LAÜGT, M. SCORY et A. DURIF, *Mat. Res. Bull.*, 3, 1968, p. 963-970.
(2) M. LAÜGT et C. MARTIN, *Mat. Res. Bull.*, 7, 1972, p. 1525-1534.
(3) M. LAÜGT, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1197.
(4) M. LAÜGT et J. C. GUITEL, *Zeit. für Kristallogr.*, 1974, (à paraître).

Laboratoire des Rayons X,
C. N. R. S.,
avenue des Martyrs,
B. P. n° 166,
Centre de Tri,
38042 *Grenoble-Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau type structural de tétrafluorures d'éléments de transition : synthèse, étude cristallographique et magnétique de* IrF_4. Note (*) de MM. **Neil Bartlett** et **Alain Tressaud**, présentée par M. Henri Moureu.

La synthèse et les propriétés cristallochimiques du tétrafluorure d'iridium IrF_4, dont la structure dérive du type rutile, ont été précisées. Les données cristallographiques rendent compte des propriétés magnétiques.

Nos connaissances sur les structures et les propriétés physiques de fluorures de platinides de degré d'oxydation +IV sont extrêmement limitées. Jusqu'ici on ne possédait aucune donnée structurale par exemple sur le tétrafluorure d'iridium, qui n'avait pu être préparé d'ailleurs de façon reproductible.

Un composé de formule IrF_4 avait été signalé pourtant dès 1929 par O. Ruff et J. Fischer ([1]), puis en 1956 par G. J. Westland et P. L. Robinson ([2]). En 1965, N. Bartlett et P. R. Rao montraient que le composé annoncé était en fait le pentafluorure IrF_5 ([3]). L'absence de tétrafluorure pouvait paraître surprenante cependant en raison de l'existence de composés contenant des groupements $(IrF_6)^{2-}$. En 1968, N. Bartlett et P. R. Rao annonçaient son obtention par action à 310°C du fluor en léger excès sur le noir d'iridium ([4]). Cette méthode ne conduisait pas toutefois à un matériau de pureté suffisante pour permettre une investigation des propriétés physiques.

Nous avons obtenu un tétrafluorure de haute pureté en faisant agir à 400°C le pentafluorure en large excès sur le noir d'iridium : $4\,IrF_5 + Ir \rightarrow 5\,IrF_4$. La réaction est effectuée dans un tube serti de nickel pendant plusieurs jours. L'excès de pentafluorure est ensuite éliminé sous vide dynamique à 260°C.

Le fluor a été dosé par pyrohydrolyse et l'iridium par réduction sous hydrogène du produit obtenu (F : expérimental (%) 27,8, calculé (%) 28,2; Ir : expérimental (%) 72,4, calculé (%) 71,8). IrF_4 se présente sous forme d'une poudre marron clair qui s'hydrolyse à l'air en donnant un hydroxyde de couleur violette. IrF_4 est stable sous pression d'azote d'un bar jusqu'à 400°C, température à laquelle il se dismute selon la réaction :

$$2\,IrF_4 \rightarrow IrF_3 + IrF_5.$$

Le spectre X de IrF_4 a été indexé dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$a = 9{,}64 \pm 0{,}01\ \text{Å}, \qquad b = 9{,}25 \pm 0{,}01\ \text{Å}, \qquad c = 5{,}67 \pm 0{,}01\ \text{Å}.$$

Les extinctions systématiques relevées sur le spectre Debye-Scherrer (tableau) correspondent sans ambiguïté au groupe spatial F *d d* 2.

En raison de l'analogie de symétrie observée entre les tétrafluorures de platinides [([5]), ([6])] et UCl_4 (groupe spatial F *d d d*) ([7]) N. Bartlett et P. R. Rao avaient précédemment envisagé une structure voisine ([4]). Une telle similarité pouvait surprendre en fait en raison de la diversité de coordinence que présentent les hexafluorures, pentafluorures et trifluorures de platinides dans lesquels l'environnement cationique est toujours octaédrique et UCl_4 dans lequel l'uranium comporte la coordinence VIII.

Bien que nous n'ayons pu à ce jour obtenir de monocristaux, une hypothèse préservant la coordinence octaédrique du cation et le caractère faces centrées du groupe spatial peut

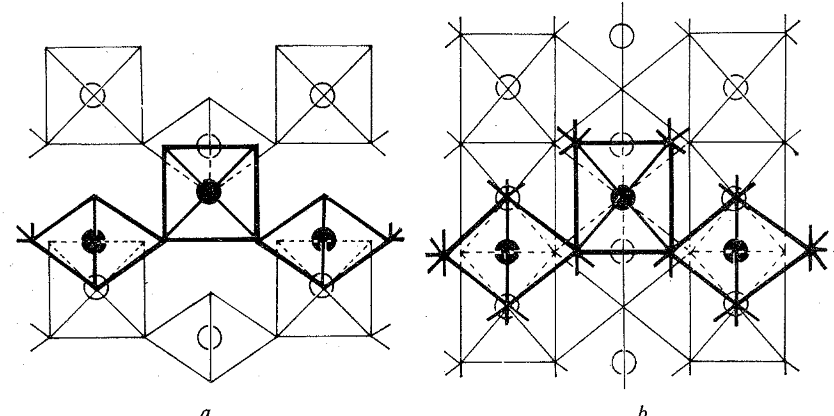


Fig. 1. — Agencement des octaèdres MF_6 dans les structures de types IrF_4 (*a*) et rutile (*b*).

être formulée et vérifiée par la comparaison des intensités du spectre de poudre de IrF_4 (tableau). Sur la base de cette hypothèse un calcul effectué sur 40 raies de diffraction conduit à un facteur de véracité R = 10 % ([8]), alors que celui mené dans l'hypothèse d'une analogie avec UCl_4 n'apporte pas d'amélioration significative (R = 16 %) par

TABLEAU

h k l	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}	I_{calc}	*h k l*	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}	I_{calc}
1 1 1	4,322	4,306	100	67	3 5 1	1,543	1,545	24	24
2 2 0	3,337	3,330	52	52	6 2 0	1,518	1,522	20	21
3 1 1	2,677	2,673	42	43	2 6 0	1,468	1,468	14	19,5
1 3 1	2,608	2,605	39	42	3 3 3	1,441	1,443	14	19
2 0 2	2,444	2,439	29	28	0 0 4	1,418	1,418	14	16
0 2 2	2,418 }	2,410	48	48	6 0 2	1,398	1,401	38	30
4 0 0	2,411 }				0 6 2	1,354	1,358	15	21
0 4 0	2,312	2,312	7	7	6 2 2	1,338 }	1,338	10	17
2 2 2	2,161	2,160 }	9	10	5 1 3	1,336 }			
4 2 0	2,138	2,136 }			7 1 1	1,325	1,329	9,5	20
3 3 1	2,071	2,068	36	31	1 5 3	1,310	1,309	8	17
1 1 3	1,819	1,814	20	29	2 2 4	1,305 }	1,305	45	36
5 1 1	1,791	1,792	21	24	2 6 2	1,304 }			
1 5 1	1,730	1,730	26	25	1 7 1	1,275	1,281	19,5	17
4 2 2	1,707	1,708	58	53	5 3 3	1,237	1,242	16	18
2 4 2	1,680	1,680 }	125	100	7 3 1	1,228	1,234	16	15
4 4 0	1,669	1,670 }			3 5 3	1,223 }	1,225	22	28
3 1 3	1,605	1,605	17	24	4 0 4	1,222 }			
1 3 3	1,590	1,589	19	24	0 4 4	1,209	1,210	8	9,5
5 3 1	1,571	1,572	24	27					

rapport à la valeur obtenue pour la seule contribution de l'iridium (R = 16,5 %). Les atomes d'iridium et de fluor sont respectivement en positions (8 *a*) et (16 *b*) avec les coordonnées suivantes :

$$\text{Ir} : 0, 0, -0{,}04; \quad F_1 : 0{,}15, 0{,}13, 0{,}00; \quad F_2 : 0{,}17, 0{,}14, 0{,}50.$$

L'iridum est au centre d'octaèdres fluorés liés entre eux par les sommets; quatre seulement des atomes de fluor sur six sont mis en commun. La distance moyenne entre l'iridium et ces quatre atomes de fluor est de 1,96 Å. L'angle Ir-F-Ir est proche de sa valeur idéale pour un empilement anionique hexagonal compact (135°), valeur observée récemment pour RhF_5 ([9]).

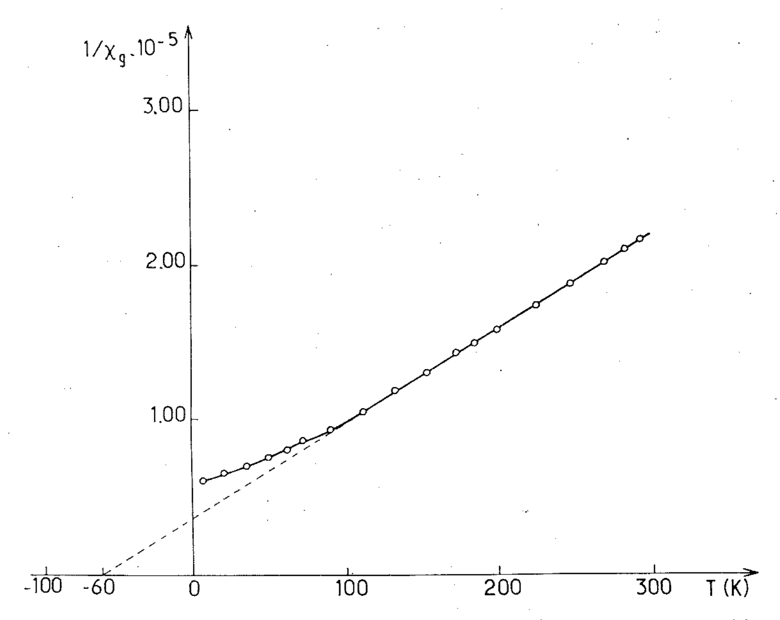


Fig. 2. — Variation avec la température de l'inverse de la susceptibilité magnétique.

La structure de IrF_4 dérive de manière très étroite de la structure rutile comme le montre la figure 1 qui représente une projection suivant le plan (110) des deux réseaux. L'empilement anionique est analogue, mais dans IrF_4 un cation sur deux fait défaut, ces lacunes s'ordonnant. Les atomes métalliques représentés respectivement par des cercles pleins et vides correspondent à des files d'octaèdres en zigzag distantes de $(\sqrt{a^2+b^2})/4$.

L'étude magnétique de IrF_4 a été effectuée à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de 4,2 à 300 K pour des champs magnétiques variant de 0 à 13 kOe. La variation avec la température de l'inverse de la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss de 100 à 300 K ($\theta_p = -60$ K, $\mu_{eff} = 1,89\ \mu_B$) (*fig.* 2).

Dans la structure rutile coexistent plusieurs types d'interactions : entre chaînes d'octaèdres adjacentes les couplages M-F-M se font par superéchange à 130°, à l'intérieur d'une même chaîne les couplages directs t_{2g}-t_{2g} et par superéchange à 90° se font concurrence. Dans les fluorures MF_2 de type rutile le premier mode de couplage qui est antiferromagnétique est nettement prépondérant [([10]), ([11])]. En effet aucun couplage magnétique n'a pu être observé jusqu'à 4,2 K lors de l'étude de $MnAlF_5$, qui ne peut comporter que des interactions intérieures aux chaînes ([12]). Dans le réseau de IrF_4 en revanche ne sauraient exister que les couplages Ir-F-Ir à 130°. La valeur élevée de θ_p malgré la structure électronique de l'iridium ($5\,d^5$ à spin faible) et l'allure à basse température de la courbe

$\chi^{-1} = f(T)$ laissent effectivement supposer qu'au-dessous de 100 K ces interactions de type antiferromagnétique sont relativement fortes. La forme inhabituelle de la courbe pourrait être due à la compétition d'un effet de couplage spin-orbite.

Les conclusions cristallographiques obtenues peuvent être étendues aux tétrafluorures de rhodium, de palladium et de platine. Une étude générale des tétrafluorures de platinides est actuellement en cours ([13]).

(*) Séance du 6 mai 1974.

([1]) O. Ruff et J. Fischer, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 179, 1929, p. 161.
([2]) G. J. Westland et P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4481.
([3]) N. Bartlett et P. R. Rao, *Chem. Communications*, 1965, p. 252.
([4]) N. Bartlett et P. R. Rao, *Résumés du 2e Symposium Européen sur la chimie du Fluor*, Göttingen, août 1968, section 1, p. 4.
([5]) N. Bartlett et D. H. Lohmann, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 619.
([6]) N. Bartlett et P. R. Rao, *Proc Chem. Soc.*, 1964, p. 393.
([7]) K. Mucker, G. S. Smith, Q. Johnson et R. E. Elson, *Acta Cryst.*, 25 B, 1969, p. 2362 et R. C. L. Mooney, *Ibid.*, 2, 1949, p. 189.
([8]) G. Perez et M. Saux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 3478.
([9]) B. K. Morell, A. Zalkin, A. Tressaud et N. Bartlett, *Inorg. Chem.*, 12, 1973, p. 2641.
([10]) J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, 1963.
([11]) M. Butler, V. Jaccarino, N. Kaplan et H. J. Guggenheim, *Phys. Rev.*, B 1, 1970, p. 3058.
([12]) A. Tressaud, J. M. Parenteau, J. M. Dance, J. Portier et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 8, 1973, p. 565.
([13]) P. R. Rao, A. Tressaud et N. Bartlett, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (en cours de parution).

N. B. :
The Chemistry Department,
Inorganic Materials Research Division,
Lawrence Laboratory,
University of California,
Berkeley,
U. S. A.;

A. T. :
Service de Chimie du Solide
du C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau type structural de formule* $A_2B_2X_7$. Note (*)

de MM. **Marcus Vlasse, Jean-Claude Massies, Jean-Pierre Chaminade** et **Michel Pouchard**, présentée par M. Henri Moureu.

La structure de $Na_2Ta_2O_5F_2\beta$ peut être décrite à partir de deux sous-réseaux qui s'interpénètrent. Le premier, de formule globale $Ta_{16}X_{52}$ (X = O, F), est constitué d'octaèdres TaX_6, le second qui se formule $Na_{14}X_4$, est formé de tétraèdres Na_4X. Deux atomes de sodium supplémentaires occupent le centre de bipyramides anioniques à base hexagonale gauche. Le squelette octaédrique de $Na_2Ta_2O_5F_2\beta$ peut être considéré comme une succession de feuillets qui seraient alternativement de types pyrochlore et wébérite.

Dans le cadre de l'étude des systèmes pseudo-quaternaires de type A^I-B^V-O-F (A = Li, Na, K, Ag; B = Nb, Ta) actuellement entreprise au laboratoire [(1) à (4)] plusieurs phases nouvelles de formule $A_2B_2O_5F_2$ ont été isolées. Nous avons déterminé la

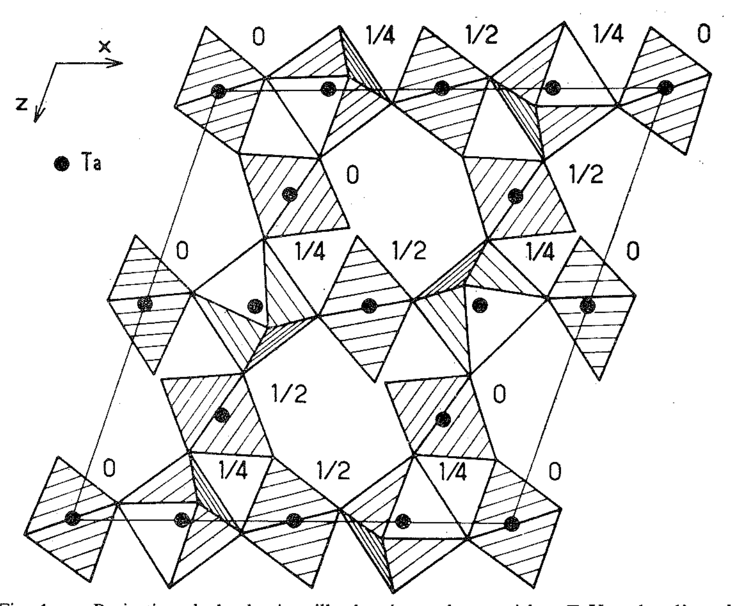


Fig. 1. — Projection de la demi-maille du réseau des octaèdres TaX_6 selon l'axe *b*.

structure de l'une d'entre elles, de formule $Na_2Ta_2O_5F_2$ et de symétrie monoclinique. Les paramètres sont les suivants :

$$a = 12,855 \pm 0\ 008\ \text{Å}, \qquad b = \ 7,349 \pm 0,005\ \text{Å},$$

$$c = 12,833 \pm 0,008\ \text{Å}, \qquad \beta = 108,97 \ \pm 0,05°.$$

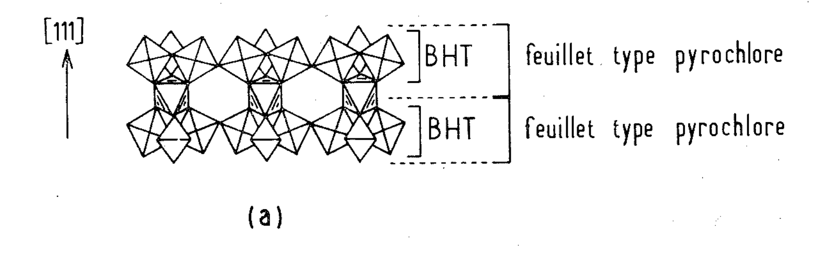
La structure inédite a été déterminée sur monocristal par diffraction X, avec un facteur de véracité R = 0,072 pour 1351 réflexions (5).

La structure de $Na_2\ Ta_2\ O_5F_2$ peut être décrite à partir de deux sous-réseaux qui s'interpénètrent. Le premier, de formule globale $Ta_{16}X_{52}$ (X = O, F) est constitué d'octaèdres

TaX_6 à sommets communs (*fig.* 1), le second, de formule $Na_{14}X_4$ est formé de tétraèdres Na_4X partageant également un de leurs sommets. Les deux atomes de sodium supplémentaires occupent le centre de bipyramides à base hexagonale gauche.

Les phases de formule $A_2B_2X_7$ ou $A_2BB'X_7$ adoptent généralement la structure wébérite ou pyrochlore. Celles-ci comportent en fait de grandes analogies qui permettent d'envisager l'existence d'une structure intermédiaire.

La structure pyrochlore (*fig.* 2 *a*) se construit à partir d'enchaînements d'octaèdres BX_6 à sommets communs parallèles au plan (111), enchaînements analogues à ceux des bronzes hexagonaux de tungstène (BHT). Les feuillets BHT ainsi formés de formule $(BX_4)_n$ sont



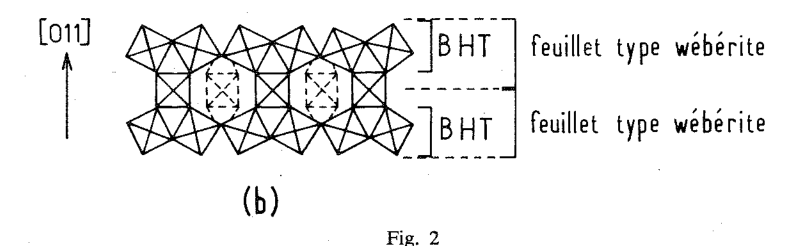


Fig. 2

(*a*) Enchaînement des octaèdres perpendiculairement à la direction [111] du pyrochlore.
(*b*) Enchaînement des octaèdres perpendiculairement à la direction [011] de la wébérite.

eux-mêmes associés par des octaèdres BX_6 dont l'axe ternaire est parallèle à la direction [111]. Ces octaèdres partagent trois de leurs sommets avec chaque feuillet BHT, conduisant à un réseau octaédrique tridimensionnel de formulation $(B_2X_6)_n$. Le septième anion X se place au centre des cages à faces hexagonales délimitées par le réseau octaédrique et forme avec quatre cations A, qui occupent le centre de ces hexagones, un tétraèdre A_4X. La mise en commun des sommets de ces tétraèdres conduit à un réseau $(A_2X)_n$ de type anticristobalite [([6]), ([7]), ([8])].

La wébérite est caractérisée par des feuillets BHT $(B_{2/3}\,B'_{1/3}\,X_4)_n$ parallèles au plan (011) de la maille orthorhombique [([9]), ([10])] (*fig.* 2 *b*). Ces feuillets sont liés entre eux par des octaèdres mettant en commun avec chaque plan BHT deux seulement de leurs sommets, les deux autres restant libres. La formulation du réseau est donc

$$(B_{2/3}\,B'_{1/3}\,X_4)+(B'\,X_2)_{1/3} = (BB'\,X_7)_{2/3}.$$

Les cations A occupent les sites bipyramidaux à base hexagonale gauche et les sites cubiques déformés.

Dans cette perspective le réseau de l'oxyfluorotantalate $Na_2Ta_2O_5F_2$ β pourra être décrit à partir d'un squelette d'octaèdres dérivé de feuillets BHT, dans lequel s'insèreront un sous-réseau de tétraèdres comme dans le cas du pyrochlore, et des atomes de sodium comme dans celui de la wébérite. Le squelette octaédrique peut être considéré comme une succession, parallèlement au plan (001), de feuillets qui seraient alternativement de type pyrochlore et de type wébérite (*fig.* 1). Il s'ensuit une composition globale $B_2X_6+B_2X_7 = B_4X_{13}$ entraînant la formule unitaire $Ta_{16}X_{52}$ précédemment mentionnée. Les tunnels du feuillet de type pyrochlore qui correspond au plan (001) contiennent une fraction du réseau anticristobalite $(A_2X)_n$ inséré, celle-ci se limitant en fait à deux tétraèdres A_4X associés par un sommet commun, c'est-à-dire à un groupement (A_7X_2). Le feuillet de type wébérite qui correspond aux plans (002) contient deux atomes interstitiels A dont la position est analogue à celle rencontrée dans la wébérite elle-même.

Nous pourrons donc attribuer à $Na_2Ta_2O_5F_2$ la formulation structurale

$$Na_2\,(Na_7X_2)_2Ta_{16}X_{52} \qquad \text{avec} \quad X = O,\ F.$$

On peut raisonnablement prévoir l'existence d'une série de phases nouvelles correspondant à des périodicités variables des deux types de feuillets wébérite et pyrochlore. C'est dans cette optique que seront examinées les structures des phases $Ag_2B_2O_5F_2$ (B = Nb, Ta) que nous avons isolées par ailleurs [11].

(*) Séance du 6 mai 1974.

(1) J.-P. Chaminade, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Rev. Chim. min.*, 9, 1972, p. 381.
(2) M. Pouchard et J.-P. Chaminade, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 1739.
(3) M. Vlasse, J.-P. Chaminade, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Mat. Res, Bull.*, 8, 1973, p. 117.
(4) J.-P. Chaminade, M. Vlasse, M. Pouchard et P. Hagenmuller. *Bull. Soc. chim. Fr.* (en cours de parution, 1974).
(5) M. Vlasse, J.-P. Chaminade, J.-C. Massies et M. Pouchard, *J. Solid State Chem.* (en cours de parution, 1974).
(6) F. Jona, G. Shirane et R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 903.
(7) A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 1704.
(8) J. Pannetier et J. Lucas, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 797.
(9) A. Byström, *Arkiv for kem.*, 18 *b*, 1944, p. 1.
(10) R. Cosier, A. Wise, A. Tressaud, J. Grannec, R. Olazcuaga et J. Portier, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 142.
(11) J.-P. Chaminade, M. Vlasse, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1141.

Laboratoire de Chimie du Solide du C. N. R. S.,
Université de Bordeaux I,
351, *cours de la Libération,*
33405 *Talence.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'équilibre céto-énolique de β-dicétones α-chlorées par spectroscopie ultraviolette.* Note (*) de MM. **Louis Cazaux, Gérard Chassaing** et **Pierre Maroni**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous montrons que si la chloro-3 pentanedione-2.4 existe essentiellement sous forme énolique, les composés mono et ditertiobutylés R—CO—CHCl—CO—R′ (R = Me ou *t* Bu, R′ = *t* Bu) présentent une intéraction Cl... *t* Bu assez importante pour déplacer l'équilibre tautomère vers la forme dicétonique et défavoriser la formation d'ion de type énolate en milieu alcalin.

L'équilibre tautomère cétone (CH) ⇄ énol (EH) peut être étudié par de nombreuses techniques telles que dosage par bromation, calcul semi-empirique, spectrométrie infrarouge, RMN et ultraviolet.

Nous appliquerons cette dernière méthode aux β-dicétones monochlorées suivantes :

(EH) ⇌ (EH′) ; (CH)

1 R = R′ = Me **2** R = Me R′ = tBu **3** R = R′ = tBu

Nous comparerons les résultats obtenus à ceux de la dichloro-3.3 pentanedione-2.4 **4** non énolisable.

Les taux d'énol sont déterminés au moyen de la RMN ([3]) par l'équation

$$y = \frac{(EH)+(EH')}{(EH)+(EH')+(CH)}.$$

Les données spectrales ultraviolettes de ces différents composés sont rassemblées dans le tableau suivant :

Solvant	1		2		3		4	
	λ (nm)	ε	λ (nm)	ε	λ (nm)	ε	λ (nm)	ε
HCl 0,1 N	296	2 200	288	84	–	–	–	–
Éthanol	293	7 100	298	580 ([1])	293	70	287	80
n-hexane	292	7 800	297	450	296	70	288	100
NaOH 0,1 N	305	15 400	285	290	–	–	–	–

L'analyse des spectres ultraviolets, quel que soit le solvant non polaire (*n*-hexane) ou polaire (éthanol), confirme la différence structurale entre les dicétones monochlorées possédant le groupement tertiobutyle et celle qui en est exempte. Nous relevons sur les spectres de la *dicétone* **3** un coefficient d'extinction ε 70 très faible (éthanol et hexane) et un déplacement hypsochrome en passant du solvant non polaire au solvant polaire.

Ces caractéristiques, que nous retrouvons sur les spectres de la *dicétone* **4** non énolisable, sont celles de la transition $n \rightarrow \pi^*$ d'un carbonyle [2] : la forme dicétonique est donc unique, résultat en parfait accord avec les données RMN [3].

L'*α-chloroacétylacétone* **1** présente le maximum de forme énolique dans l'hexane (ε 7 800) et de forme dicétonique dans HCl 0,1 N (ε 2 200) : l'effet bathochrome observé est dû à l'effet de solvant sur la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ de la forme cétoénolique dont l'absorption est toujours prépondérante. Ne connaissant pas le coefficient d'extinction molaire de la forme énolique pure, il est impossible de calculer la proportion de chaque forme dans un solvant donné. Cependant, la valeur ε 8 000 (environ 95 % de structure cétoénolique) paraît raisonnable au vu des résultats RMN. Dans la soude 0,1 N l'augmentation de la fréquence d'absorption et du coefficient d'extinction s'explique bien par la formation de l'ion énolate.

La *chloro*-3 *diméthyl*-5.5 *hexanedione*-2.4 **2**. se distingue du composé **1** par les modifications de comportement suivantes :

a. Une faible absorption (ε 400-500) qui ne représente plus qu'environ 5 % de forme cétoénolique à ε 8 000 en accord avec le résultat RMN.

b. Un effet hypsochrome lorsqu'on augmente la polarité du solvant (hexane→HCl 0,1 N) : nous l'attribuerons au passage de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (absorption de quelques pour-cent de forme cétoénolique) à la transition $n \rightarrow \pi^*$ de la forme dicétonique pratiquement unique en solution aqueuse acide.

c. Une non reproductibilité des résultats dans l'hexane 15 h après la mise en mélange alors qu'en l'espace de 30 mn les écarts sont peu importants (ε 450 ± 20). L'addition d'une goutte d'acide trifluoroacétique conduit à peu près à la même valeur (ε 430) dès la mise en solution et à ε 540 après 15 h. On peut, donc, admettre que l'équilibre céto-énolique est atteint pour cette absorption et qu'en aucun cas la proportion de forme énolique ne dépasse 10 %.

Nous pensons que les faibles taux de forme cétoénolique observés pour les deux dicétones tertiobutylées **2** et **3** relèvent d'un empêchement stérique à la résonance lié à l'interaction Cl...*t* Bu dans l'énol.

d. Dans NaOH 0,1 N, l'absorption décroît instantanément à une valeur de ε 290 indiquant une coupure de la dicétone. Afin d'atteindre le coefficient d'extinction molaire ε_B de l'ion mésomère (représenté plus loin) en milieu basique, nous avons utilisé la méthode dite des droites parallèles mise au point par Maroni et Calmon [4].

En employant plusieurs tampons dans lesquels la dicétone est assez stable (à condition d'enregistrer le spectre rapidement) nous avons déterminé pour le composé **2** les paramètres suivants : ε_B 1 300 à 320 nm, pK 7,3. Ces valeurs sont à comparer à celles du dérivé non chloré correspondant : ε_B 24 200 à 294 nm [5], pK 9,98 [6]. L'augmentation de l'acidité lorsqu'on substitue un atome de chlore à un hydrogène est normale; par contre, la forte diminution de l'absorption de la forme ionique pose le problème de la structure de l'ion. En effet on doit envisager une mésomérie entre formes énolates et carbanion :

Cl Me O ⊖O tBu ⇌ Cl Me tBu ⊖O O ⟷ Cl Me ⊖ tBu O O ⟷ Cl Me tBu O O⊖ ⟷ etc

Les énolates plans absorbent beaucoup mais présentent des interactions stéréoélectroniques (Cl. . . *t* Bu, *t* Bu. . . C−$0^{\ominus}$, etc.) qui peuvent, soit déformer ces formes et créer un empêchement stérique à la résonance, soit privilégier l'autre forme limite : le carbanion dont la structure serait plutôt pyramidale. Il est en effet, connu ([7]) dans la chimie des carbanions que l'effet stérique déforme la configuration plane de l'ion et favorise une structure pyramidale. De plus une telle structure a été proposée, récemment, par Seyden-Penne et Wolfe ([8]) pour le carbanion d'α-chloro esters, l'effet attracteur du chlore s'opposant à la conjugaison dans ces systèmes. Ainsi donc, les effets stériques du tertiobutyle et électroniques du chlore agiraient dans le même sens en faveur d'un carbanion pyramidal.

Une étude est en cours afin de préciser le phénomène.

(*) Séance du 29 avril 1974.

([1]) Mesure effectuée 15 h après la mise en solution.
([2]) N. S. Bayliss et E. C. Mc Rae, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 10ر6.
([3]) G. Chassaing, *Thèse Doctorat de Spécialité*, Toulouse, 1972.
([4]) J. P. Calmon et P. Maroni, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 912 et 1964, p. 519.
([5]) J. P. Calmon et P. Maroni, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2525.
([6]) M. Laloi et P. Rumpf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1645.
([7]) D. J. Cram, *Fundamentals of carbanion chemistry*, Academic Press, 1965.
([8]) M. C. Roux-Schmitt, J. Seyden-Penne et S. Wolfe, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 4965.

Laboratoire de synthèse
de physicochimie organique,
Université Paul Sabatier,
118, *route de Narbonne,*
31077 *Toulouse-Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de thiéno-*[3.2-*d*] *et sélénolo-*[3.2-*d*] *pyrimidines.* Note (*) de MM. **Guy Ah-Kow, Claude Paulmier** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

Le point de départ de ce travail consiste en la synthèse des acétamido-3 thiophène et sélénophène.
La formylation et l'acétylation de ces composés, suivies ou non d'une désacétylation de l'amine et de sa formylation constituent la deuxième étape.
La cyclisation des dérivés disubstitués ainsi obtenus conduit aux thiéno-[3.2-*d*] et sélénolo-[3.2-*d*] pyrimidines.

Diverses méthodes de préparation des acétamido-3 thiophène et sélénophène ont été appliquées.

Tout d'abord, la dégradation d'Hofmann du carboxamido-3 thiophène par action de l'hypobromite de sodium ([1]); puis le réarrangement de Beckmann de l'oxime de l'acétyl-3 thiophène à l'aide du pentachlorure de phosphore selon Cymerman-Craig et Willis ([2]).

Ces deux méthodes ainsi que leur extension à la série sélénophénique conduisent aux amino-3 thiophène et sélénophène; ceux-ci, instables, sont aussitôt acétylés par addition d'anhydride acétique.

Nous avons préféré le réarrangement de Schmidt, d'après Hurd et Moffat ([3]); en effet, l'action d'une solution chloroformique d'acide hydrazoïque sur les acétyl-3 thiophène et sélénophène à 0°C ([4]) permet l'obtention avec de bons rendements (70-80 %) des amides correspondants.

Une autre voie d'accès à l'acétamido-3 thiophène est possible par action de l'amidure de potassium sur le bromo-2 thiophène dans l'ammoniac liquide ([5]). Le produit de la réaction en est également l'amine, aussitôt acétylée comme décrit plus haut.

Cette méthode, intéressante au demeurant, reste cependant limitée par l'impossibilité de l'appliquer à la série sélénophénique dans les mêmes conditions.

Nous reproduisons ci-après, les principales étapes empruntées à partir des acétamido-3 thiophène et sélénophène ainsi que les principales caractéristiques des composés obtenus.

Les acétamido-3 thiophène et sélénophène sont acétylés par la réaction classique de Friedel et Crafts. L'action du chlorure d'acétyle en présence du trichlorure d'aluminium conduit à la substitution par le groupement acétyle de l'hydrogène en position 2.

La formylation des acétamido-3 thiophène et sélénophène par le diméthylformamide en présence d'oxychlorure de phosphore selon Vilsmeier et Haack s'effectue également en position α.

Afin d'obtenir dans chaque série le cycle fondamental, nous avons été amenés à désacétyler l'amine; ce résultat est obtenu en traitant les composés disubstitués par l'acide sulfurique concentré à chaud. Après formylation au moyen de l'anhydride mixte formique et acétique des amines libérées, nous accédons à quatre autres dérivés.

La cyclisation des produits II, III, IV et V est conduite dans le formiate d'ammonium à 160° et où passe un courant d'ammoniac ([6]). Le rendement moyen de cette dernière opération est de 45 %, le rendement global à partir de I est de 20 à 30 %.

	F (°C)								
X.........	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
S.........	148	95	(*)	96-98	72	(*)	48	83	95
Se........	135	114	112-113	88	84	33	38	70	90

(*) Isolés sous forme d'huile.

A ce jour, la thiéno-[3.2-*d*] pyrimidine (VIII, X = S) est connue [7].

Tous ces produits ont été purifiés par les moyens usuels : recristallisation dans les solvants appropriés, chromatographie.

Ils ont été caractérisés au moyen de leurs analyses centésimales, points de fusion, spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

(*) Séance du 6 mai 1974.

[1] E. Campaigne et A. Monroe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2447.
[2] J. Cymerman-Craig et D. Willis, *J. Chem. Soc.*. 1955, p. 1071.
[3] C. D. Hurd et J. Moffat, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 613.
[4] F. Outurquin, G. Ah-Kow et C. Paulmier, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 29.
[5] M. G. Reinecke, H. Wayne Adickes et Chong Suh Pyun, *J. Org. Chem.*, 36, 1971, p. 18.
[6] K. Schofield, T. Swain et R. S. Theobald, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1924.
[7] M. Robba, J. M. Leconte et M. Cugnon de Sevricourt, *Tetrahedron*, 27, 1971, p. 487.

Institut Scientifique de Haute-Normandie,
Laboratoire de Chimie organique
des Hétérocycles,
76130 *Mont-Saint-Aignan.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse en deux étapes de butadiènes*-3.4 *disubstitués à partir d'acroléines*-2.3 *disubstituées*. Note de M. **Yves Bensimon**, M. **Alain Meou** et **Eugène Ucciani**, transmise par M. Georges Champetier.

Des hydroxyacides éthyléniques sont préparés par réaction de Réformatsky à partir des acroléines-2.3 disubstituées. Ces acides sont ensuite chauffés dans les conditions d'une distillation : il se produit un craquage thermique avec élimination simultanée d'eau et de gaz carbonique, qui conduit aux butadiènes-3.4 disubstitués purs. Cette synthèse qui s'effectue avec un excellent rendement est applicable à des acroléines substituées par des chaînons aliphatiques ou par des noyaux aromatiques. Un mécanisme est postulé pour rendre compte de la spécificité élevée de la réaction.

Poursuivant nos recherches sur les acroléines-2.3 disubstituées **1** (1), nous décrivons dans la présente Note, une voie d'accès originale aux butadiènes-3.4 disubstitués **3**, passant par des hydroxyacides éthyléniques **2**, selon le schéma

$$\underset{\mathbf{1}}{R-CH=\overset{\overset{R'}{|}}{C}-CHO} \rightarrow \underset{\mathbf{2}}{R-CH=\overset{\overset{R'}{|}}{C}-\overset{\overset{OH}{|}}{C}HCH_2CO_2H}$$

$$\rightarrow \underset{\mathbf{3}}{R-CH=\overset{\overset{R'}{|}}{C}-CH=CH_2} + H_2O + CO_2$$

(R = alkyl ou aryl, R′ = alkyl)

1. Acroléines-2.3 disubstituées **1**. — Quatre d'entre elles ont été utilisées pour le présent travail :

1 *a* : $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$, **1** *c* : $R = C_6H_{13}$, $R' = C_5H_{11}$.

1 *b* : $R = C_4H_9$, $R' = C_3H_7$, **1** *d* : $R = C_6H_5$, $R' = C_5H_{11}$.

Les trois premières sont obtenues par condensation des aldéhydes aliphatiques (propanal, pentanal, heptanal) (2), la dernière est préparée par condensation du benzaldéhyde sur l'heptanal (3).

2. Hydroxyacides éthyléniques **2**. — Il résultent d'une réaction de Réformatsky sur les acroléines **1**, puis de la saponification des hydroxy-esters intermédiaires

$$\mathbf{1} \xrightarrow{Zn,\ BrCH_2CO_2Et} R-CH=\overset{\overset{R'}{|}}{C}-\overset{\overset{OH}{|}}{C}H-CH_2CO_2Et \xrightarrow{OH^-,\ H^+} \mathbf{2}.$$

Les données spectroscopiques indiquent que les esters ont bien la structure attendue. Les rendements en hydroxyacides **2** par rapport à **1**, se situent entre 90 et 94 % : seul, **2** *d* est un solide (F 63-64°C).

Les réactifs (**1** 0,1 mole, bromoacétate d'éthyle 0,15 mole) en solution à 20 % dans un mélange benzène 3/éther 2, sont versés goutte à goutte sur le zinc en copeaux (0,2 at.g), après attaque de celui-ci, en maintenant un reflux convenable. En fin de réaction le milieu est refroidi à 0°C, et hydrolysé par H_2SO_4 aq. 10 %. Les hydroxyesters sont extraits à l'éther, puis saponifiés par KOH éthanol 2 N au reflux.

3. Butadiènes-3.4 disubstitués **3**. — En cherchant à distiller les hydroxyacides **2** sous pression réduite, nous avons constaté qu'à partir d'une certaine température se produisait un départ brutal de produits gazeux, signe évident de craquage thermique. Dans le distillat nous avons caractérisé une forte proportion de produits neutres, que nous avons isolés, et auxquels nous avons attribué la structure de butadiènes-3.4 disubstitués, sur la base des données spectroscopiques. Par tâtonnements nous avons trouvé les conditions favorables à un craquage spécifique des hydroxyacides :

$$\mathbf{2} \xrightarrow{v} \underset{\mathbf{3}}{R-CH=\overset{\overset{\displaystyle R'}{|}}{C}-CH=CH_2} + CO_2 + H_2O$$

Les résultats sont consignés dans le tableau I.

Tableau I

Craquage des hydroxyacides en carbures diéniques

Acide	Température (°C)	Pression (mmHg)	Carbure	Rdt (%)
2 *a* hydroxy-3 méthyl-4 heptène-4 oïque..	90	760	**3** *a* méthyl-3 hexadiène-1.3	82
2 *b* hydroxy-3 propyl-4 nonène-4 oïque..	80	30	**3** *b* propyl-3 octadiène-1.3	83
2 *c* hydroxy-3 pentyl-4 undécène-4 oïque.	140	23	**3** *c* pentyl-3 décadiène-1.3	95
2 *d* hydroxy-3 pentyl-4 phényl-5 pentène-4 oïque....................	98	20	**3** *d* pentyl-3 phényl-4 butadiène-1.3	95

Les carbures diéniques sont récupérés très purs après élimination des traces d'eau par un desséchant usuel. Leurs données spectroscopiques sont rassemblées dans le tableau II ([4]).

4. Discussion. — A notre connaissance les butadiènes-3.4 disubstitués n'ont jamais été décrits. On peut envisager leur préparation par une voie plus simple que celle qui vient d'être rapportée, par exemple par action du méthylène phosphoranne sur les acroléines-2.3 disubstituées (réaction de Wittig). Mais il n'est pas certain que cette réaction, que nous examinons actuellement pour comparaison, conduise à d'aussi bons rendements, et soit aussi préparative.

Le craquage thermique des hydroxyacides éthyléniques **2** n'ayant jamais été signalé, nous avons tenté de préciser le processus par lequel s'effectue la double élimination de CO_2 et H_2O.

TABLEAU II

Caractéristiques spectroscopiques des butadiènes-3.4 *disubstitués*

	3 *a*, 3 *b*, 3 *c*	3 *d*
Spectre UV (EtOH) :		
transition $\pi \to \pi^*$, λ_{max}	231 nm	272 nm
ε	25 450	20 300
Spectre de RMN (60 MHz, CCl_4, T. M. S.) :	$-CH_D{=}C(-)-C(H_C){=}C(H_A)(H_B)$	
H_A, doublet dédoublé (1 H), δ	$4,87.10^{-6}$	$5,23.10^{-6}$
H_B, doublet dédoublé (1 H), δ	4,72 »	5,07 »
H_C, quadruplet (1 H), δ	6,05 »	6,39 »
H_D, (1 H), δ	(triplet) 5,25 »	(singulet) 6,44 »
	$J_{AC} = 18$ Hz, $J_{BC} = 11$ Hz, $J_{AB} = 1$ Hz	

On sait que les hydroxyacides supérieurs se déshydratent par simple chauffage sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir un agent de déshydratation (5). Il est admis que dans un premier temps il y a formation d'un polyester avec départ d'eau, celui-ci se craque ensuite lorsque la température s'élève, par un processus de transfert concerté à six centres, Au cours de ces éliminations thermiques la formation de carbures n'est jamais signalée. Nous l'avons vérifié à l'aide de l'acide hydroxy-3 tétradécanoique, obtenu par réaction de Réformatsky à partir du dodécanal. A 220°C sous 20 mmHg par exemple nous observons une déshydratation qui n'est pas totale, mais qui ne s'accompagne pas d'une décarboxylation.

Afin d'écarter un éventuel effet de la ramification en γ nous avons préparé et traité dans des conditions analogues, l'hydroxyacide obtenu par réaction de Réformatsky à partir de l'aldéhyde α-pentyldihydrocinnamique; comme précédemment nous n'avons pas observé de décarboxylation.

Il n'est pas exclu cependant que dans le cas des hydroxyacides éthyléniques, la déshydratation ne précède la décarboxylation. L'intermédiaire serait alors un acide diénique conjugué, qui pourrait le décarboxyler. Dans le but de vérifier ce point nous avons préparé deux acides diéniques en déshydratant les hydroxyacides 2 **c** et 2 **d** par l'acide *p*-toluène sulfonique dans le toluène au reflux (Rdt 60 et 75 % respectivement). Ces deux acides traités dans les conditions de température et de pression précédemment employées, sont récupérés inchangés.

Il faut donc admettre que tout le système $-\overset{|}{C}{=}\overset{|}{C}-\overset{|}{C}(OH)-\underset{|}{\overset{|}{C}}-CO_2H$ participe à la fois au craquage. Les deux éliminations (H_2O et CO_2) sont simultanées, et elles sont favorisées par la mobilité de l'hydroxyle allylique. Bien que nous manquions encore de preuves indiscutables, nous pensons pouvoir postuler que la double élimination résulte d'un transfert à six centres, selon le schéma :

$$>C{=}\overset{|}{C}-\underset{\underset{H}{O}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{H}{O}}{C}{=}O \longrightarrow \left[\underset{\underset{H\cdots H\cdots}{O}}{CH}{=}CH_2\cdots\underset{O}{C}{=}O\right] \longrightarrow \underset{}{CH}{=}CH_2 \quad H_2O \quad O{=}C{=}O$$

En conclusion, il convient de retenir la grande spécificité et la simplicité de cette synthèse des butadiènes-3,4 disubstitués. L'adaptation à l'échelle préparative et l'extension à d'autres composés carbonylés α, β-éthyléniques diversement substitués, sont à l'étude actuellement, dans le but de préciser l'étendue et les limites de cette réaction.

(*) Séance du 6 mai 1974.
(1) Y. BENSIMON et E. UCCIANI, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 683.
(2) M. COSSU-JOUVE, M. C. SAVON et E. UCCIANI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2429.
(3) W. M. KRAFT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3569.
(4) M. SYLVESTRE, pour l'enregistrement des spectres de RMN sur Varian A 60.
(5) W. J. SCHNEIDER, L. E. GAST et H. M. TEETER, *J. Amer. oil Chemists' Soc.*, 41, 1964, p. 605.

Laboratoire
de Chimie organique appliquée,
Centre Saint-Charles,
13331 *Marseille-Cedex* 3.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition du chlorure de crotylmagnésium à un alcoolate allylique.* Note (*) de MM. **Guy Richet** et **Marcel Pecque**, présentée par M. Henri Normant.

Lors de la condensation du chlorure de crotylmagnésium sur l'acroléine on observe l'addition du réactif de Grignard à la double liaison de l'alcoolate allylique formé. Cette réaction parasite, qui conduit à un triène, est certainement favorisée par les conditions très particulières (technique de Dreyfuss) dans lesquelles on a mené la synthèse.

Les réactifs de Grignard allyliques sont caractérisés par leur grande réactivité. En l'absence de précautions particulières, leur formation s'accompagne de duplication de l'halogénure allylique ([1]).

Pour les préparer avec des rendements acceptables, il est nécessaire d'opérer en présence d'un gros excès de magnésium en milieu très dilué (près de 2 l. d'éther par mole d'halogénure) ([2]). Les grands volumes d'éther anhydre mis en jeu limitent vite la productivité des synthèses qui utilisent ces réactifs à relativement grande échelle.

Pour préparer l'hexadiène-1.5 ol-3, Scerbo ([3]) préconise la méthode de Dreyfuss ([4]). Cette méthode, qui est une modification du procédé original de Barbier ([5]), consiste à opérer simultanément l'addition au magnésium de l'halogénure allylique et du dérivé carbonylé à reflux de l'éther. L'organomagnésien allylique, consommé à mesure de sa formation, ne s'accumule pas dans le milieu qu'il n'est plus nécessaire de diluer de façon excessive.

Nous avons utilisé l'une et l'autre méthode pour préparer le méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-3, précurseur d'hydrocarbures destinés à des recherches en catalyse hétérogène.

Préparé selon la méthode classique ([2]), le chlorure de crotylmagnésium, qui précipite malgré la dilution du milieu, réagit sur l'acroléine avec transposition allylique totale conformément aux observations de Gaudemar ([6]) :

$$CH_3-CH=CH-CH_2-MgCl \xrightarrow[(2)\,H_2O]{(1)\,CH_2=CH-CH=O} CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2 \quad (I)$$

Il se forme parallèlement 15 % de produits de duplication de l'halogénure. L'alcool diénique (I) ($\acute{E}_{760}$ 142°C), obtenu avec un rendement de 50 %, montre les deux diastéréoisomères attendus en chromatographie en phase gazeuse (colonne capillaire polypropylène glycol 100 m). Par hydrogénation totale sur nickel de Raney, il conduit à un mélange des deux diastéréoisomères du méthyl-4 hexanol-3 dans lequel on ne trouve pas trace d'heptanol-3.

La méthode de Dreyfuss, mise en œuvre sur de petites quantités de réactifs (0,10 à 0,25 mole) s'avère très intéressante : bien que l'on opère en milieu deux fois plus concentré (1 l d'éther par mole) que par la méthode classique, le mélange réactionnel reste fluide; les rendements en méthyl-4 hexadiène-1,5 ol-3 (I) montent à 70 % et les produits de duplication sont pratiquement inexistants.

Dès que l'on opère sur de plus grandes quantités (2 à 4 moles), la durée de l'addition des réactifs augmente et il en résulte une baisse du rendement en alcool diénique (60 %), tandis qu'apparaît un produit parasite dont l'importance, loin d'être négligeable, peut aller jusqu'à représenter en poids le quart de l'alcool diénique recherché. (La duplication de l'halogénure reste négligeable.)

Notre attention a été retenue par la présence de ce produit parasite, difficilement séparable du méthyl-4 hexadiène-1.5 ol-3 et gênant pour la suite de notre synthèse dont il compromet sérieusement l'intérêt. Nous avons identifié ce produit comme étant le diméthyl-3.7 nonatriène-1.4.8 :

$$CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=CH-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2 \quad \text{(II).}$$

Nous avons encore obtenu ce triène (II) par réduction au naphtylsodium, selon Normant et Angelo [(7), (8)] de l'éther biallylique (III) :

$$CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle ONa}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2+CH_3-CH=CH-CH_2Br$$

$$\rightarrow \quad NaBr+CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle O-C_3H_7}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2 \quad \text{(III)} \xrightarrow[\text{T.H.F}]{\text{Naphtyl-sodium}} \text{(II)}$$

L'éther (III), qui n'est pas réduit en milieu magnésien, n'est pas un précurseur du triène (II) formé au cours de la synthèse magnésienne.

Le triène (II) résulte de l'addition du réactif de Grignard allylique à l'alcoolate magnésien du méthyl-4 hexadiène-1.5 ol-3 (I'). Cette propriété d'additivité des organomagnésiens allyliques a été décrite par Felkin et coll. (9) qui ont principalement mis l'accent sur la formation d'alcool par l'intermédiaire d'un organomagnésien cyclique :

MgX ; Mg—O ; X → Mg—O $\xrightarrow{H_2O}$ CH_3 CH_2OH

Ces auteurs ont aussi régulièrement observé (10) l'addition inverse qui conduit à un diène :

X Mg ... OMgX $\longrightarrow (MgX^+, MgXO^-) +$ [diène]

Ce dernier processus d'addition-élimination, favorisé dans notre cas par l'encombrement du groupe α méthallyle, peut suffire à expliquer la formation de triène (II) :

ClMg ... OMgCl $\longrightarrow (MgCl^+, MgClO^-) +$ [triène]

En étudiant l'effet d'un excès de chlorure de crotylmagnésium sur l'alcoolate (I') nous avons fait les constatations suivantes :

— Un chlorure de crotylmagnésium préparé selon la méthode classique puis traité par un demi équivalent d'acroléine ne conduit pas à la formation de triène (II).

— A l'opposé un chlorure de crotylmagnésium « naissant » formé par réaction du chlorure de crotyle sur du magnésium en tournures au sein d'une solution éthérée de l'alcoolate (I') forme lentement le triène (II) (30 % en une quinzaine d'heures à température ambiante).

Nous n'expliquons pas pour l'instant cette différence de comportement entre un chlorure de crotylmagnésium « préformé » et « naissant ». Nous notons seulement que la technique de Dreyfuss, qui génère le magnésien en présence d'alcoolate (I') déjà formé doit être rendue responsable de la présence du triène (II) dans les produits de réaction.

L'insolubilité du chlorure de crotylmagnésium dans l'éther vient certainement encore compliquer ces phénomènes dont nous poursuivons actuellement l'étude en remplaçant le chlorure par le bromure qui a l'avantage de donner des milieux réactionnels homogènes.

MM. Hugh Felkin et Gérard Swierczewski nous ont fourni l'intérêt de leurs discussions et suggestions concernant ce travail.

(*) Séance du 13 mai 1974.

(1) A. Turk et H. Chanan, *Organic Syntheses*, Coll. III, John Wiley and Sons, New York, 1955, p. 121.
(2) W. G. Young, A. Prater et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4908.
(3) F. T. Bond, H. L. Jones et L. Scerbo, *Organic Photochemical Syntheses*, I, John Wiley and Sons, New York, 1971, p. 33.
(4) P. M. Dreyfuss, *J. Org. Chem.*, 7, 1942, p. 326.
(5) P. Barbier, *Comptes rendus*, 128, 1899, p. 110.
(6) M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1475.
(7) H. Normant et B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 354.
(8) B. Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1091.
(9) M. Cherest, H. Felkin, C. Frajerman, C. Lion, G. Roussi et G. Swierczewski, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 875.
(10) G. Roussi, *Thèse*, Université Paris, 1969.

Université des Sciences et Techniques de Lille,
Laboratoire de Catalyse organique,
Bât. C 3, B. P. n° 36,
59 *Villeneuve-d'Ascq.*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité du carbénoïde diméthylvinylidène engendré par catalyse de transfert de phase.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia, Didier Michelot** et **Gérard Linstrumelle**, présentée par M. Henri Normant.

Des (méthyl-2′ propénylidène)-cyclopropanes substitués **2** ont été obtenus à partir de chloro-3 méthyl-3 butyne-1, d'oléfines et de soude aqueuse en présence d'un sel d'ammonium quaternaire. Le diméthylvinylidène ainsi préparé a transformé le sulfure de méthyle et de méthyl-3 butène-2 yle principalement en méthylthio-4 triméthyl-3,3,6 heptèn-5 yne-1 **7** par l'intermédiaire d'un ylure de sulfonium.

Le carbénoïde du titre a l'intérêt d'être un réactif à cinq carbones qui a conduit récemment à des synthèses de terpènes comme l'acide chrysanthémique (1) et la cétone artemisia (2). Mais la préparation du diméthylvinylidène à partir du chloro-3 méthyl-3 butyne-1 ne se faisait jusqu'à présent qu'en milieu anhydre avec du *t*-butylate de potassium (3) ou par l'intermédiaire du chloro-3 méthyl-3 butynyl-1 lithium [(4), (2)].

Par ailleurs, de nombreuses réactions ont été réalisées dans des systèmes à deux phases, l'une aqueuse et l'autre organique, en présence d'un sel d'ammonium quaternaire (5) pour conduire en particulier à des préparations pratiques et efficaces de quelques carbènes comme divers dihalocarbènes (5), le phénylthiocarbène (6), des chloro- (phényl ou méthyl) thio-carbènes (7) et des alkylidènecarbènes (8).

Cela nous a amenés (9) à examiner les réactions de diverses oléfines **1** avec le diméthylvinylidène engendré à partir du chloro-3 méthyl-3 butyne-1 en présence d'un excès de soude aqueuse et d'une quantité catalytique de chlorure de méthyl tricaprylyl ammonium (10). Les (méthyl-2′ propénylidène)-cyclopropanes **2** suivants ont été ainsi facilement préparés avec pour plusieurs d'entre eux (**2** *a*, *d* et *g*) des rendements supérieurs à ceux obtenus par l'ancien procédé au *t*-butylate de potassium (11 a).

$$\underset{\mathbf{1}}{RR''C{=}CR'R'''} \xrightarrow[NaOH \quad H_2O \quad R_4N^{\oplus}\ Cl^{\ominus}]{H{-}C{\equiv}C{-}C(CH_3)_2Cl} \underset{\mathbf{2}}{\text{(RR''C)(R'R'''C)}{>}C{=}C{=}C(CH_3)_2}$$

Procédé général. — 300 mg d'Aliquat 336 (10) et 0,03 moles d'oléfine dans 50 cm^3 de pentane sont vigoureusement agités à température ordinaire (ou à 40°) avec une solution de 12,5 g de soude dans 12,5 cm^3 d'eau. On ajoute goutte à goutte 2,04 g (0,02 moles) de chloro-3 méthyl-3 butyne-1 (12) puis on laisse réagir 3 h. Le mélange est alors dilué par 150 cm^3 d'eau salée et extrait à l'éther. Les extraits éthérés sont lavés à l'eau, décantés et séchés sur sulfate de magnésium. Après filtration, la solution est concentrée par lente distillation du solvant à travers une colonne à spirales de 30 cm. La solution résiduelle est filtrée sur 30 g d'alumine « Woelm » I puis on évapore à sec et distille sous vide.

Méthyl-2′ propénylidène)-1 phényl-2 cyclopropane (**2** *a*, $R = C_6H_5$; $R' = R'' = R''' = H$) : 81 %; $É_5$ 108-116°; n_D^{25} 1,5720 [litt. (3a) : $É_{0,5}$ 78-80°; n_D^{25} 1,5711-1,5722]; infrarouge : 2 020, 1 610, 1 500, 1 450, 1 220, 760 cm^{-1}; CPV [SF 96 5 %, 2 m 180°) : homogène; RMN ($CDCl_3$) : système AMX δ 1,50 (1 H); 1,98 (1 H) et 2,85 (1 H) d de d $J_{gem} = 5$; $J_{trans} = 6{,}5$ et $J_{cis} = 8$]; 1,80 (6 H, s); 7,20 (5 H, pic large).

(*Méthyl-2′ propénylidène*)-1 *isobutoxy*-2 *cyclopropane* (**2** *b*, R = *i*-C_4H_9O; R′ = R″ = R‴ = H) : 48 %; $É_{15}$ 84-92°; infrarouge : 2 020, 1 446, 1 170 et 1 070 cm^{-1}; M^+ 266; CPV (SF 96 5 %, 2 m 130°) : homogène; RMN (CCl_4) : δ 0,88 (6 H, d, J = 6); 1,45 (1 H, d, J = 5); 1,52 (1 H, d, J = 5,2); 1,75 (6 H, s); 1 à 2 (1 H m); 3,2 (2 H, d, J = 6); 3,68 (1 H), t, J = 5,2).

(*Méthyl-2′ propénylidène*)-6 *bicyclo* [3.1.0] *hexane* (**2** *c*, R, R′ = $-(CH_2)_3-$; R″ = R‴ = H) : 27 %; $É_{105}$ 140-145°; pur en CPV (squalane 80°); infrarouge : 2 030, 2 005, 1 445 cm^{-1}; M^+ 134; RMN (CCl_4) : δ 1,70 (6 H, pic); 1,1 à 2,27 (8 H, m).

(*Méthyl-2′ propénylidène*)-7 *bicyclo* [4.1.0] *heptane* (**2** d; R, R′ = $-(CH_2)_4-$; R″ = R‴ = H) : En opérant à température ordinaire, on obtient après distillation 37 % de produit déjà décrit ([3 a]); pur en CPV (TCEP, 120°C); infrarouge : 1 992, 2 025 et 1 447 cm^{-1}; M^+ 148; RMN (CCl_4) : δ 1,71 (pic); 1,06 à 1,55 (m); 1,6 à 2,00 (m).

(*Méthyl-2′ propénylidène*)-1 *diméthyl*-2.2 *hydroxyméthyl*-3 *cyclopropane* (**2** *e*; R = R″ = CH_3; R′ = H; R‴ = CH_2OH). Le méthyl-3 butène-2 ol-1 traité à température ordinaire, donne après distillation 16 % de produit dont les spectres infrarouge et RMN correspondent à ceux déjà décrits ([1]).

(*Méthyl-2′ propénylidène*)-1 *diméthyl*-2.2 [(α-*éthoxy*)-*éthoxyméthyl*]-3 *cyclopropane* (**2** *f*; R = R″ = CH_3; R′ = H; R‴ = $CH_2-O-CH(OC_2H_5)-CH_3$). L'addition catalysée par l'acide dichloracétique du méthyl-3 butène-2 ol-1 sur l'éther d'éthyle et de vinyle a donné 82 % d'acétal mixte correspondant $É_{20}$ 66°; RMN (CCl_4) : δ 1,14 (3 H, t, J = 7,5); 1,23 (3 H, d, J = 5,2); 1,66 et 1,74 (3 H chaque, pics); 3,47 (2 H, système de type ABX_3 ayant l'apparence d'un quadruplet dédoublé $\Delta\nu_{AB}$ = 3, J = 7,5); 3,93 (2 H, d avec structure fine, J = 6,7); 4,62 (1 H, q, J = 5,2); 5,25 (1 H, t avec structure fine J = 6,7). Cet acétal traité dans les conditions du procédé général sans solvant par 2,5 équivalents de chloro-3 méthyl-3 butyne-1, a donné 47 % de produit **2** *f*, $É_{0,5}$ 71°; infrarouge : 2 015, 1 445, 1 375, 1 110 et 1 045 cm^{-1}; RMN (CCl^4) : δ 1,01 à 1,34 (12 H, m); 1,57 à 1,89 (1 H, m); 1,69 (6 H, pic); 3,08 à 3,92 (4 H, m); 4,62 et 4,67 (1 H, 2 q, J = 5,5).

(*Méthyl-2′ propénylidène*)-1 *tetraméthyl*-2.2.3.3 *cyclopropane* (**2** *g*; R = R′ = R″ = R‴ = CH_3). 87 %; $É_{60}$ 76-88°; F = 48° [litt. ([3 a]) : $É_{55}$ 80°; F 48,6-49,3°]; infrarouge : 2 010, 1 440 et 1 375 cm^{-1}; RMN (CCl_4) : δ 1,25 (12 H, s) et 1,72 (6 H, s).

Le rôle essentiel de l'agent de transfert de phase a été vérifié : le styrène traité dans les conditions de notre procédé général mais en l'absence de sel d'ammonium quaternaire, n'a donné aucune trace de composé cyclopropanique (**2** *a*).

Plusieurs carbénoïdes sont connus pour donner facilement des réactions d'insertion sur des liaisons C—H; nous avons traité l'isopropylbenzène et le chloro-3 méthyl-3 butyne-1 par de la soude aqueuse en présence de chlorure de méthyltricaprylyl ammonium pour ne trouver aucun produit d'insertion sur le C—H benzylique ou de réaction sur le noyau aromatique ([11b]).

Il est admis ([3b]) que l'étape déterminante de formation du zwitterion-diméthylvinylidène est le départ nucléofuge de l'ion chlorure à partir de la base conjuguée (anion acétylure). Il devenait intéressant d'examiner la possibilité de piéger *in situ* des anions acétylures. Mais nos essais d'alkylation de l'hexyne-1 par le chlorure ou l'iodure de butyle en présence de soude aqueuse et d'aliquat 336 ont été négatifs.

Il fallait enfin examiner le comportement du sulfure allylique **4** mis en présence de diméthylvinylidène dans le système biphasé, pour comparer avec les résultats déjà obtenus

en milieu anhydre et homogène ([2]). La réaction effectuée sans solvant à 45°, a donné 36 % de méthylthio-4 triméthyl-3.3.6 heptène-5 yne-1 7); infrarouge : 3 305, 2 105, 1 670 et 632 cm^{-1}; M^+ 182; RMN (CCl_4) : δ 1,2 (3 H, s); 1,29 (3 H, s); 1,64 (3 H, s); 1,8 (3 H, s); 1,9 (3 H, s); 1,99 (1 H, s); 3,14 (1 H, d, J = 10,5) et 5,15 (1 H, (d) à structure fine J = 10,5); à côté de trois autres produits isomères et de plusieurs composés tous minoritaires. Une explication simple serait la formation d'un carbanion allylique ([13]) sur le méthylène voisin du soufre suivie d'une substitution nucléophile du chloro-3 méthyl-3 butyne-1 ([14]) qui conduirait à **7**. Cette hypothèse a été abandonnée; en effet, nous avons vérifié qu'il n'est pas possible d'alkyler **4** en position allylique par le chlorure ou l'iodure de butyle dans le système biphasé par le même agent basique.

On pourrait aussi supposer la formation d'un chlorure de sulfonium intermédiaire **8** ([15]) suivie de l'arrachement d'un proton sur le carbone allylique voisin du soufre. L'ylure intermédiaire **9** subirait ensuite une dissociation-combinaison (**10**) de type Stevens pour conduire au sulfure **7**. Cependant, le spectre de RMN d'une solution de sulfure **4** et de chloro-3 méthyl-3 butyne-1 dans le chloroforme deutérié n'a subi aucune modification après plusieurs jours à température ordinaire. L'hypothèse qui reste la plus vraisemblable est la formation initiale de l'ylure de sulfonium **5** ([16]) issu de l'insertion du doublet électronique disponible du sulfure **5** dans la lacune du carbénoïde diméthylvinylidène. Cet ylure **5** pourrait dans le système biphasé s'isomériser par transfert de proton ([17]) en un autre ylure **6** qui peut enfin évoluer pour donner le sulfure **7** soit par une sigmatropie [2.3] (17 *b*), soit par dissociation-combinaison par l'intermédiaire de la paire de radicaux **10** ([18]).

(*) Séance du 13 mai 1974.

([1]) R. W. Mills, R. D. H. Murray et R. A. Raphael, *Chem. Comm.*, 1971, p. 555; *J. C. S. Perkin I*, 1973, p. 133.

([2]) D. Michelot, G. Linstrumelle et S. Julia, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1974, p. 10.

([3]) (*a*) H. D. Hartzler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4990; (*b*) *voir* aussi W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, second edition, Academic Press, New York, 1971, p. 144; (*c*) G. Leandri et C. Santelli-Rouvier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1515; (*d*) M. Santelli et M. Bertrand, *Ibid.*, 1973, p. 2340.

([4]) J.-P. Battioni et W. Chodkiewicz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 911.

(5) *Voir* des revues récentes : (*a*) J. DOCKX, *Synthesis*, 1973, p. 441; (*b*) V. DEHMLOW, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 13, 1974, p. 170.

(6) M. SAQUET, *Comptes rendus*, 275, série C, 1972, p. 283; C. HUYNH, V. RATOVELOMANANA et S. JULIA, Résultats non publiés.

(7) M. MAKOSZA et E. BIALECKA, *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 4517; R. A. MOSS et F. G. PILKIEWICZ, *Synthesis*, 1973, p. 209.

(8) A partir de N-hydroxyalkyl N-nitroso acétamides : M. S. NEWMAN et Z. UD DIN, *Synth. Comm.*, 1971, p. 247; *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 547; M. S. NEWMAN et S. J. GROMELSKI, *Ibid.*, 37, 1972, p. 3220; M. S. NEWMAN et W. C. LIANG, *Ibid.*, 38, 1973, p. 2438.

(9) D. MICHELOT, *Thèse de Doctorat* 3e *Cycle*, Paris, 21 mars 1974.

(10) Ce produit « Aliquat 336 » a été fourni par *General Mills Company*, Chemical Division, Kankakee, Illinois. *Voir* Ch. M. STARKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 195.

(11) (*a*) Après la réalisation de notre travail est parue une communication de T. B. PATRICK, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1407, qui indique avoir aussi réalisé des diméthylvinylidénations d'oléfines à partir du bromo-1 méthyl-3 butadiène-1.2 par catalyse de transfert de phase; (*b*) T. B. PATRICK, E. C. HAYNIE et W. J. PROBST, *J. Org. Chem.*, 37, 1972, p. 1553, avaient noté que le diméthylvinylidène engendré en milieu anhydre ne donnait pas de produit d'insertion sur les liaisons C—H du cumène.

(12) G. F. HENNION, J. J. SHEEHAN et D. E. MALONEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3542; G. F. HENNION et A. P. BOISSELLE, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 725.

(13) De tels carbanions sont accessibles à l'aide de *n*-butyl-lithium et d'un agent complexant : J. F. BIELLMANN et J. B. DUCEP, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5629.

(14) *Voir* quelques exemples de substitutions nucléophiles [réf. (3b)].

(15) Le chloro-3 méthyl-3 butyne-1 et la triméthylamine donnent 83 % de sel d'ammonium correspondant : G. F. HENNION et C. V. DIGIOVANNA, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 3696.

(16) D'autres carbènes engendrés en milieu biphasé sont capables de conduire à des ylures de sulfonium : tels le dichlorocarbène, G. ANDREWS et D. A. EVANS, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 5121 et le phénylthiocarbène, C. HUYNH, V. RATOVELOMANANA et S. JULIA, Résultats non publiés.

(17) Quelques exemples de prototropies analogues en milieu homogène ont été décrits : (*a*) R. B. BATES et D. FELD, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 417; (*b*) L. VENIARD et G. POURCELOT, *Comptes rendus*, 273, série C, 1971, p. 1190; (*c*) H. BRAUN, N. MAYER, G. STROBL et G. KRESZE, *L. Ann. Chem.*, 1973, p. 1317.

(18) Le radical tertiaire propargylique figurant dans la cage (**10**) intervient sous forme d'anion-radical dans le réarrangement d'un ylure d'ammonium propargylique : G. F. HENNION et M. J. SHOEMAKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 1769.

Équipe de Recherche du C. N. R. S.,
Laboratoire de Chimie,
École Normale Supérieure,
24, *rue Lhomond,*
75231 *Paris-Cedex* 05.

FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE-DIX-HUITIÈME

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

TABLES DU TOME 278

JANVIER-JUIN **1974**

SÉRIE C. – SCIENCES CHIMIQUES

I. – PARTIE SCIENTIFIQUE

Physicochimie

Chimie physique moléculaire

Physicochimie des diélectriques

Cinétique chimique

Catalyse

Électrochimie

Électrochimie appliquée

Photochimie

Spectrochimie

Spectroscopie moléculaire

Chromatographie

Polarographie

Métallographie

Métallurgie physique

Corrosion

Métallurgie

Pages

Chimie métallurgique

Physique macromoléculaire

Chimie macromoléculaire

Pages

Physicochimie macromoléculaire

Chimie des complexes

Chimie de coordination

Chimie organique

II. — AUTEURS

G

H

M

N

O

P

T

U

V

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS
190075-74

Imprimé en France